

*DER EINFLUSS EINER REVERSIBLEN PHASENUMWANDLUNG
AUF MORPHOLOGIE UND EIGENSCHAFTEN VON LÖSUNGS-
KRISTALLEN DES REINEN POLY – TRANS – 1,4 – BUTADIENS*

In a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Albert – Ludwigs – Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von

Jürgen Finter

aus Pforzheim

1978

*DER EINFLUSS EINER REVERSIBLEN PHASENUMWANDLUNG
AUF MORPHOLOGIE UND EIGENSCHAFTEN VON LÖSUNGS-
KRISTALLEN DES REINEN POLY – TRANS – 1,4 – BUTADIENS*

In a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Albert – Ludwigs – Universität zu Freiburg i. Br.

*Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Freiburg i. Br.*

vorgelegt von

Jürgen Finter

aus Pforzheim

1978

Dekan : Prof. Dr. H. Rimpler

Leiter der Arbeit : Prof. Dr. G. Wegner

Referent : Prof. Dr. G. Wegner

Koreferent : Prof. Dr. H.-J. Cantow

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:



I N H A L T

1.	<u>Einleitung</u>	1
1.1	Polymereinkristalle	1
1.2	Der chemische Abbau von Faltbereichen lamellarer Polymereinkristalle	3
1.3	Eigenschaften von 1,4 - PTBD	5
1.4	Problemstellung	9
2.	<u>Kristallisation des reinen 1,4 - PTBD</u>	11
2.1	Reines 1,4 - PTBD	11
2.2	Kristallisation	11
3.	<u>Eigenschaften von lösungskristallisiertem 1,4 - PTBD</u>	13
3.1	Morphologie	13
3.2	Langperioden der 1,4-PTBD-Kristalle	15
3.3	Thermische Eigenschaften	20
3.3.1	Der Schmelzpunkt von Polymeren	20
3.3.1.1	Der Schmelzpunkt dünner Plättchen	21
3.3.1.2	Die Bestimmung der wahren Schmelztemperatur	21
3.4	Die Bildung von Kristallen mit zwei Phasenumwandlungen im Regime I in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration bei der Lösungskristallisation	24
3.5	Enthalpien und Temperaturen der Umwandlungen 1. Ordnung von 1,4 - PTBD	25
3.6	Der Einfluß der Strahlungsvernetzung auf Enthalpien und Umwandlungstemperaturen	29
4.	<u>Die Änderung von Morphologie und thermischen Eigenschaften durch Tempern</u>	35
4.1	Temperung von Kristallen aus dem Regime II..	37
4.1.1	Änderung der Morphologie	37

4.1.3	Änderungen von Enthalpien und Umwandlungspunkten	40
4.2	Temperung von Kristallen aus dem Regime I ...	41
4.2.1	Änderung der Morphologie	41
4.2.2	Änderung der thermischen Eigenschaften	42
4.3	Diskussion des Verhaltens von 1,4 - PTBD - Kristallen beim Tempern	47
5.	<u>Die Grenzflächenenergie des Phasenübergangs bei Änderung der Kristalldimensionen</u>	53
6.	<u>Deutung des Auftretens zweier Kristallisationsregime als Folge der Keimbildungskinetik</u>	56
6.1	Die Keimbildungstheorie	56
6.2	Das Wachstum von Polymereinkristallen	58
6.3	Vergleich von Theorie und Experiment	62
7.	<u>Modellversuche zum chemischen Abbau von 1,4 - PTBD - Kristallen mit Cycloocten als Modell der Kettenfalte</u>	67
7.1	Oxidation von Cycloocten mit Kaliumpermanganat	67
7.2	Metathetische Ringöffnung von Cycloocten	69
7.2.1	Die Olefin - Metathese	69
7.2.1.1	Metathese von Olefinen mit funktionellen Gruppen	70
7.2.2	Kometathese von Cycloocten mit ungesättigten Dicarbonsäureestern	72
7.2.2.1	Vorversuche	72
7.2.2.2	Kinetische Untersuchungen zur Kometathese von Cycloocten mit ungesättigten Dicarbonsäureestern	72
7.2.3	Kinetische Untersuchung der Kometathese von Cycloocten mit ungesättigten α,ω -Dihalogenen	75

8.	<u>Abbauversuche an 1,4 - PTBD - Kristallen ...</u>	81
8.1	Abbau mit Ozon	81
8.2	Oxidativer Abbau via Diol	86
8.3	Metathesereaktionen an 1,4 - PTBD - Kristallen	88
8.4	Diskussion	91
9.	<u>Experimenteller Teil</u>	93
9.1	Synthese des reinen 1,4 - PTBD	93
9.2	Lösungskristallisation	94
9.3	Charakterisierung	94
9.4	Umsetzung mit OsO ₄	96
9.5	Tempern von Einkristallen	96
9.6	Strahlungsvernetzung	97
9.7	Modellreaktionen	97
9.8	Reaktionen an 1,4 - PTBD - Kristallen	102
10.	<u>Literatur</u>	106
	Abstract	i
	Abkürzungen und Symbole	ii



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0014

A b s t r a c t

FINTER , JÜRGEN

DER EINFLUSS EINER REVERSIBLEN PHASENUMWANDLUNG AUF MORPHOLOGIE UND EIGENSCHAFTEN VON LÖSUNGSKRISTALLEN DES REINEN POLY - TRANS - 1,4 - BUTADIENS

Durch strahlungsinduzierte Polymerisation des Butadien-Harnstoff-Komplexes wird reines Poly-trans-1,4-butadien gewonnen und aus n-Heptan isotherm kristallisiert. Einflüsse von Polymerkonzentration und Unterkühlung werden untersucht. Abhängig von der Unterkühlung treten zwei Regime auf, deren Grenze bei der Unterkühlung 25 deg liegt. In beiden Regimen nehmen Langperioden sowie Umwandlungstemperaturen, -enthalpien und -entropien mit sinkender Unterkühlung zu. Die Absolutwerte liegen im Regime II niederer Unterkühlung sprunghaft höher. Nur im Regime I werden abhängig von der Polymerkonzentration bei der Kristallisation Einkristalle erhalten, die zwei Phasenumwandlungen vor dem Schmelzen zeigen. Nur Kristalle aus dem Regime I zeigen beim Tempern über der Phasenumwandlung sprunghaftes Dickenwachstum. Nach selektiver Vernetzung der amorphen Faltbereiche mit energiereicher Strahlung sind die zuvor von der Morphologie unabhängigen Schmelzpunkte eine Funktion der Kristallitdicken. Es ist daher möglich, die Grenzflächenenergie des Schmelzens und den Schmelzpunkt des völlig kristallinen Polymeren zu bestimmen. Ein Verfahren zur Bestimmung der Grenzflächenenergie bei der reversiblen Phasenumwandlung wird angegeben. Das Auftreten von zwei Regimen wird als Folge der Keimbildungskinetik als Keimbildung und Wachstum in zwei verschiedenen Modifikationen gedeutet.

Reaktionsbedingungen für oxidative und metathetische Spaltungsreaktionen der zugänglichen Doppelbindungen in den amorphen Faltbereichen werden in Modellreaktionen geprüft. Bei Anwendung dieser Methoden auf Poly-trans-1,4-butadien-Einkristalle überwiegen in allen Fällen Nebenreaktionen die Spaltungsreaktion.

Abkürzungen und Symbole

1,4 - PTBD	Poly-trans-1,4-butadien
3 - CPBA	meta - Chlorperbenzoesäure
DiBA1Cl	Di-i-butylaluminiumchlorid
DtBMP	2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol
EM	Elektronenmikroskop
GPC	Gelpermeationschromatographie
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie
DSC	Wärmeflußkalorimetrie
Δh_{tr}	Phasenumwandlungsenthalpie in Jg^{-1}
Δh_m	Schmelzenthalpie in Jg^{-1}
T_{tr}	Phasenumwandlungstemperatur
T_m	Schmelzpunkt
T_a	Tempertemperatur
T_c	Kristallisationstemperatur
T_l	Lösungstemperatur
σ_e	Grenzflächenenergie der Deckflächen eines Faltkristalls in Jcm^{-2}
σ	Seitenflächenenergien eines Faltkristalls in Jcm^{-2}
L	Langperiode
l	Kristallitdicke

1. Einleitung

1.1. Polymereinkristalle

Die Erkenntnis, daß Polymere in sog. Einkristallen oder Faltkristallen vorliegen können, wurde in den fünfziger Jahren durch die Arbeiten von Keller (1), Fischer (2) und Till (3) gewonnen. Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Aufbau eines Polymereinkristalls.

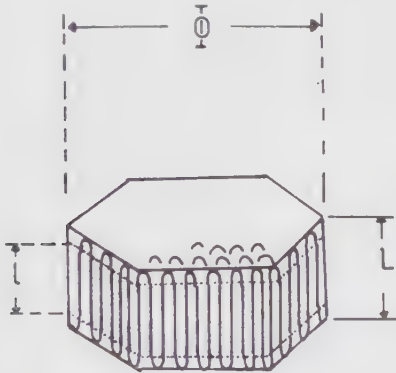


Abb. 1.1 Schematische Darstellung eines Faltkristalls mit der Kristallitdicke l , der Langperiode L und dem Durchmesser D .

Diese Einkristalle, welche durch Kristallisation aus verdünnter Lösung erzeugt werden, haben oft Durchmesser von mehreren Mikrometern, sind aber gewöhnlich nur 8 - 30 nm dick. Durch Elektronenbeugung wurde von Keller (1) für Polyethylen als Modell gezeigt, daß die Ketten senkrecht zur Oberfläche stehen. Er schloß daraus, daß die Moleküle in diesen Einkristallen gefaltet vorliegen: Wenn ein Kristall wesentlich dünner ist als die Länge der Moleküle beträgt, aus denen er aufgebaut ist, und die Ketten senkrecht zu den oberen und unteren Deckflächen stehen, muß ein beträchtlicher Anteil an Kettenfaltung vorhanden sein. Der sogenannte Einkristall besteht aus zwei Phasen. Die kristallinen Bereiche werden von den parallel liegenden Ketten gebildet. Kettenschlaufen und aus der Oberfläche ragende Kettenenden (Cilien) bilden die amorphen Faltbereiche.

Keller und O'Connor (4) zeigten erstmals, daß die Dicke von Polymer-einkristallen mit zunehmender Kristallisationstemperatur steigt. Dies ist ein typisches Verhalten eines Kristallkeims unter Wachstumsbedingungen und gab letztlich Anstoß zu einer Reihe von Theorien über die Bildung von Faltkristallen aus der Sicht der kinetischen Keimbildungstheorie (5).

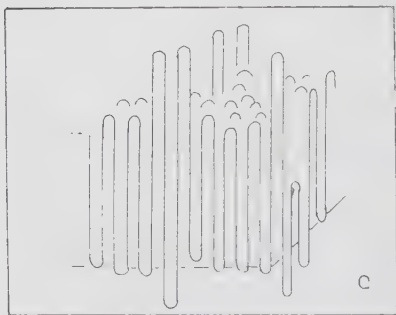
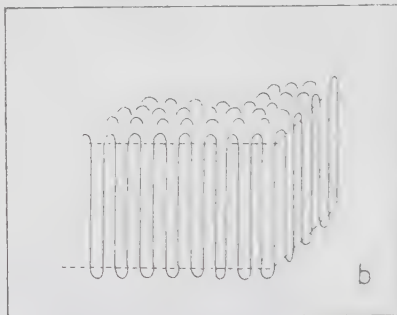
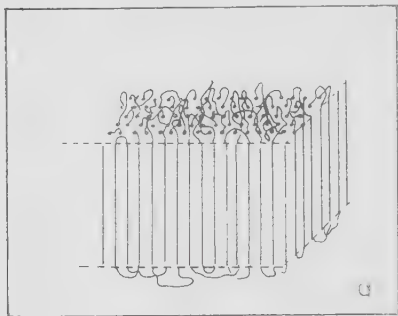


Abb. 1.2 Schematische Darstellung möglicher Kettenrückfaltungen bei Faltkristallen.

- a) regellos rückfaltende Schleifen
- b) regelmäßige Rückfaltung, glatte Oberfläche
- c) regelmäßige Rückfaltung, raue Oberfläche

Im allgemeinen sind alle Makromoleküle zur Bildung von Faltkristallen befähigt, wenn ihre Struktur nur hinreichend regelmäßig ist, um ein Kristallgitter aufbauen zu können.

Ein Gebiet, dem seit der Entdeckung der Faltkristalle viel Beachtung geschenkt wurde, ist die Erforschung der Struktur des Faltbereichs. Da die Faltkristalle als Modelle für die massiven, aus Schmelze oder Lösung erzeugten, teilkristallinen polymeren Werkstoffe anzusehen sind, besitzt die Diskussion über die exakte Struktur dieser Kristalle erhebliche technisch - wissenschaftliche Dimension.

Vereinfacht sind drei Modelle des Faltbereichs vorstellbar, die in Abbildung 1.2 aufgeführt sind (6) :

- a) regellos rückfaltende Schlaufen (switchboard - Modell). Die Ketten stehen senkrecht und falten so zurück, daß Austritts- und Wiedereintrittsstelle in den Kristall statistisch über die Oberfläche verteilt sind. Die Kettenfalten bilden demnach eine Art Vlies mit einer diffusen Phasengrenze zum Kristallinen.
- b) regelmäßige Rückfaltung und glatte Oberfläche. Die Überwiegende Zahl der Ketten bildet Falten, deren Ein- und Austrittsstellen unmittelbar benachbart sind. Ausnahmen sind die Cilien genannten Kettenendefekte. Die Phasengrenze zwischen Kristall- und Faltbereich ist scharf.
- c) regelmäßige Rückfaltung und raue Oberfläche. Die Rückfaltung erfolgt zwar in der nächstmöglichen Position, es gibt aber starke lokale Schwankungen der Faltperiode. Die Phasengrenze ist hierdurch bedingt unscharf.

1.2 Der chemische Abbau von Faltbereichen lamellarer Polymereinkristalle

Eine Reihe von Methoden stehen zur Untersuchung der Struktur der Faltbereiche zur Verfügung. Dies sind vor allem Dichteuntersuchungen (6), der chemische Abbau der Faltbereiche, der erstmals von Cobbold und Palmer an Polyethylenkristallen durchgeführt wurde (7) und Röntgenkleinwinkelstreuung, wo durch Messung der absoluten Intensität der Kristallisationsgrad direkt erhalten werden kann (8). Auch durch chemische Umsetzung der Faltbereiche (9,10) und Untersuchung ihrer Quellbarkeit mit Breitlinien-NMR- (11) oder ESR-Untersuchungen (12) kann auf ihre Struktur geschlossen werden.

Außer einem zusätzlichen direkten Beweis für die Existenz von Faltkristallen liefert die Analyse der bei dem Abbau erhaltenen Spaltprodukte Information über Art und Anteil des Faltbereichs. Am genauesten untersucht wurden die Acidolyse von Cellulose (13), die alkalische Hydrolyse von Polylactideinkristallen (14) und der oxidative Abbau

von Polyethylenkristallen mit Ozon (15) oder konzentrierter Salpetersäure (16). Die Produkte einer Abbaureaktion an einem Polymereinkristall sind schematisch in Abbildung 1.3 dargestellt.

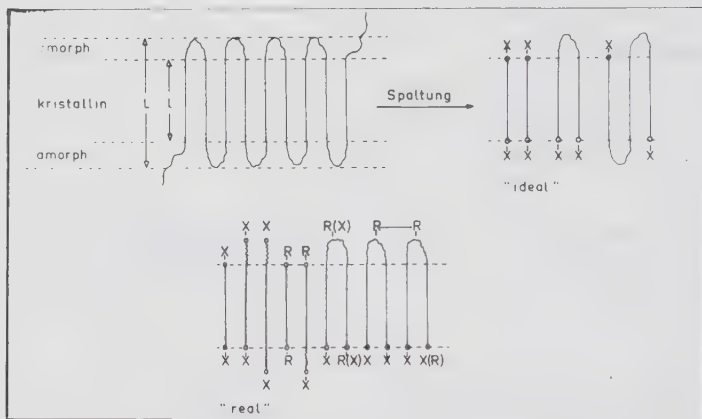


Abb. 1.3 Schematische Darstellung des Abbaus von Polymerfaltkristallen. Im idealen Fall verläuft der Abbau bis zur Grenze zum Kristallinen, es werden Oligomere mit den Endgruppen X erhalten. Im realen Fall treten Nebenreaktionen auf, R symbolisiert ein niedermolekulares Spaltprodukt, das mit dem Kristall reagiert.

Die als Spaltprodukte erhaltenen Oligomeren, deren Längen dem einfachen oder annähernd ganzzahligen Vielfachen des einfachen Durchgangs durch die Lamelle entsprechen, werden am einfachsten mittels GPC charakterisiert. Aus der Änderung der Molekulargewichtsverteilung im Verlauf der Reaktion schließt man, daß die Kettenschlaufen zunächst statistisch unter Kettenspaltung angegriffen werden und Oligomere entstehen. Ist die Grenze zum Kristallinen erreicht, kann die Reaktion je nach System zum Erliegen kommen, verlangsamt weiterlaufen oder auch ungehindert fortschreiten. Für den Fall des oxidativen Abbaus von Polyethylenkristallen mit Ozon oder konzentrierter Salpetersäure kann als gesichert gelten, daß die Abbaureaktion stets nur an der Grenzfläche fest / flüssig oder fest / gasförmig stattfindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt sich durch den Betrag an zugänglicher Oberfläche (17). Können die amorphen Bereiche selektiv angequollen werden und sind die niedermolekularen Reaktionsprodukte im Reaktionsmedium löslich, so verläuft die Abbaureaktion mit größter Geschwindigkeit, bis die Grenze zum Kristallinen erreicht ist. Als Beispiel derartiger Reaktion sei die alkalische Hydrolyse von Polylactideinkristallen genannt (14).

Oft verlaufen jedoch Spaltungsreaktionen an Polymereinkristallen unvollständig ab oder so unkontrolliert, daß sich kaum Rückschlüsse gewinnen lassen (10)

Bisher sind noch keine Methoden der selektiven Spaltung von Doppelbindungen in den amorphen Bereichen von Polyeneinkristallen bekannt. Die nicht zur Spaltung der Doppelbindung führende Reaktion von 1,4 - PTBD - Einkristallen mit Brom (18) oder 3-CPBA (19) bleibt aber offenbar auf die Kristalldeckflächen beschränkt.

Versuche zur oxidativen Spaltung von Kettensegmenten an der Oberfläche von Einkristallen des Polydecenamers und des Polydodecenamers mit Ozon oder konzentrierter Salpetersäure lieferte nicht die erwarteten Oligomeren sondern kristalline Dimere als Produkt (20). Offenbar dringen diese Reagenzien von Beginn der Reaktion an so tief in das Kristallinnere ein, daß Spaltung an der Oberfläche und im Innern des Kristalls mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen.

Die Bedeutung des chemischen Abbaus von Polymereinkristallen liegt neben der Information über die morphologische Struktur der Deckflächen darin, daß so Oligomere einheitlichen Molekulargewichts mit genau zwei funktionellen Endgruppen (Telechele) synthetisiert werden können. Richtungsweisend hierfür war die Darstellung langkettiger aliphatischer Dicarbonsäuren über den oxidativen Abbau von Polyethylenekristallen (17)

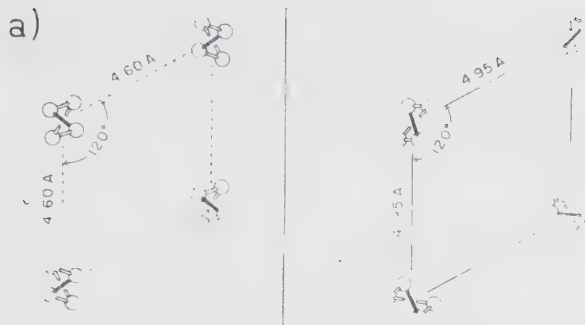
1.3 Eigenschaften von 1,4 - PTBD

Phasenumwandlungen 1. Ordnung sind wie bei niedermolekularen Systemen auch bei Polymeren weitverbreitet. Viele auch technisch bedeutende Polymere können in mehreren Modifikationen auftreten (21). Die meisten polymeren Systeme zeigen aber nur monotrope Phasenumwandlungen. Als enantiotrope Systeme, also solche, die einen reversiblen Phasenübergang zeigen, sind bisher nur Polydimethylketen, Polytetrafluorethylen (21), das p - Toluolsulfonat des polymeren Hexadiindiois (22) und 1,4 - PTBD bekannt.

Die bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck stabile Modifikation I des 1,4-PTBDs hat eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/a$, die vier Ketten enthält (23). Vom Phasenübergang, der je nach thermischer Vorgeschichte zwischen 50 °C bis 78 °C stattfindet, bis zum Schmelzpunkt ist die Modifikation II stabil. Aus ihrer Röntgenstrukturanalyse folgt, daß mit der Umwandlung in ein pseudohexagonales Gitter eine Volumenzunahme um 9 % verbunden ist, der Kettenabstand zunimmt und die Identitätsperiode schrumpft (s. Abb. 1.4). Röntgendaten und Potentialberechnungen (24, 25) legen nahe, daß die Polymerketten in der Modifikation II viele Freiheitsgrade haben. Der Entropiegewinn bei dem Übergang von der Modifikation I in die Modifikation II ist mehr als doppelt so hoch als der Entropiegewinn beim Schmelzen der Modifikation II (28). Nach Corradini (29) geht wenigstens die Hälfte dieses Entropiegewinns auf Kosten zusätzlicher Freiheitsgrade der Konformation: Bleibt die trans - CH=CH - Bindung fixiert und werden für die - CH₂ - CH₂ - Bindung lediglich die g⁺- und g⁻- Konformationen verboten, so bleibt dennoch eine gestreckte Kette erhalten, wie aus Abbildung 1,4 deutlich wird. Ein solcher Prozeß kann die Verkürzung der Identitätsperiode bei der Phasenumwandlung und die niedrige Aktivierungsenergie der Umwandlung quantitativ erklären.

Lösung und Schmelze von 1,4 - PTBD zeigen identische Infrarotspektren (26, 27).

Eine Reihe von Untersuchungen liegt über lösungskristallisiertes 1,4 - PTBD vor. Woodward und Mitarbeiter untersuchten aus verschiedenen Lösungsmitteln gewonnene Einkristalle mittels IR - (30) und Breitlinien - NMR - Spektroskopie (11) sowie Wärmeflußkalorimetrie (31) auf ihre Kristallinität. Die gefundenen Kristallisationsgrade lagen umso höher, je höher die Kristallisationstemperatur war. Bei der Umsetzung der zugänglichen Doppelbindungen in den Kettenfalten der Kristalle mit 3-CPBA zu Epoxidgruppen fanden sie, daß bei allen Kristallen, unabhängig von den Kristallisationsbedingungen, 3 bis 3,5 Doppelbindungen pro Kettenfalte reagieren(9). Sie schlossen daraus, daß die Dicke des Faltbereichs bei allen Kristallen gleich groß sein sollte, und nahmen als Grund für die Unterschiede in den gemessenen Kristallisationsgraden verschieden hohe Defektkonzentrationen im Kristallinnern an.



b)	Strukturparameter	Tieftemperaturform	Hochtemperaturform
	Identitätsperiode	0,483 nm	0,466 nm
	Kettenabstand	0,460 nm	0,495 nm



Abb. 1.4 Hoch- und Tieftemperaturform von 1,4-PTBD. a) Kettenpackung in der Tieftemperaturform (links) und der Hochtemperaturform (rechts) b) Strukturparameter von 1,4-PTBD c) Konformationen der 1,4-PTBD-Kette: mögliche statistische Anordnungen in der Hochtemperaturform (I, II), geordnete Anordnung in der Tieftemperaturform (III). Bei statistischer Anordnung in der Hochtemperaturform bleibt eine gestreckte Kette erhalten.

a) nach Ref. (24), b) nach Ref. (24), c) nach Ref. (29)

Marchetti und Martuscelli untersuchten 1,4 - PTBD - Kristalle, die bei verschiedenen Temperaturen aus n - Heptan kristallisiert wurden. Bei der Umsetzung dieser Kristalle mit Brom wurden nach ihren Messungen 5,7 bis 8,3 Doppelbindungen pro Kettenfalte in den Kristalldeckflächen halogeniert (18). Kristalle höheren Kristallisationsgrades reagierten in höherem Maße.

Der Einfluß des Temperns bei und über der Phasenumwandlungstemperatur auf die Änderung von Morphologie und Eigenschaften von Lösungseinkristallen des 1,4-PTBD wurde ebenfalls untersucht:

Tatsumi et. al. (32) charakterisierten erstmals Lösungseinkristalle des 1,4-PTBD, die bei 18 °C aus Benzol gewonnen worden waren, mittels Röntgenstreuung, Elektronenmikroskopie und Dilatometer. Sie fanden, daß die über der Phasenumwandlungstemperatur getemperten Kristalle Löcher wie ein Bilderrahmenkristall zeigten. Aus der Änderung der Linienbreite der 001 - Reflexe in Abhängigkeit von der Tempertemperatur ergab sich, daß sich die Kristallitdicke bei der Phasenumwandlung sprunghaft verdoppelt. Torsionspendelversuche zeigten eine starke Relaxation, die nach dem Tempern verschwunden war (33). Daher schlossen Tatsumi et al., daß sich die Kristalldicke bei 1,4 - PTBD - Kristallen bei der Phasenumwandlung in der Weise verdoppelt, daß sich ein ausgedehnter, aus losen Kettenfalten bestehender, amorpher Bereich in den aus Lösung erhaltenen Kristallen streckt und ein fast völlig kristalliner Faltkristall resultiert.

Woodward et al. wiesen mittels IR - und Breitlinien - NMR - Untersuchungen für alle aus verschiedenen Lösungsmitteln gewonnenen Kristalle eine Zunahme der Kristallinität beim Tempern nach. (30, 11). In kalorimetrischen Untersuchungen (31) fanden sie hingegen eine Erhöhung des Kristallisationsgrades durch Tempern nur für Kristalle, die bei tiefen Temperaturen kristallisiert wurden. Nach Tatsumi et al. (32) soll die Phasenumwandlungstemperatur von der Tempertemperatur abhängen. Marchetti und Martuscelli (34) hingegen konstatieren keinen Einfluß des Temperns auf die Phasenumwandlungstemperatur und den Schmelzpunkt und keine Änderungen der Morphologie bei 1,4 - PTBD - Einkristallen, die bei verschiedenen Temperaturen aus n-Heptan kristallisiert wurden.

Nach Tatsumi et al. (32) und Marchetti und Martuscelli (34) zeigen Lösungseinkristalle des 1,4 - PTBD stets zwei Phasenumwandlungen vor dem Schmelzen. Über der Phasenumwandlung getemperte Kristalle weisen nur noch einen Phasenübergang auf. Die übrigen Autoren berichten nur über Kristalle, die Phasenumwandlung zeigen. Die Gründe für das Auftreten von Kristallen mit mehreren Phasenumwandlungen sind nicht bekannt.

1.4 Problemstellung

Mit Telechelen, Oligomeren enger Verteilung mit genau zwei funktionellen Endgruppen pro Molekül, lassen sich Netzwerke genau definierter Struktur herstellen, die interessante Modells-substanzen zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften darstellen. Von besonderem technischen Interesse sind hierfür telechele 1,4 - Polybutadiene. Bei der Synthese dieser Oligomeren nach anionischem oder radikalischem Mechanismus werden aber stets Produkte breiter Molekulargewichtsverteilung und unterschiedlicher Struktur erhalten. Es treten stets 1,2 - , cis-1,4- und trans-1,4-Verknüpfungen nebeneinander auf. Telechele, reine 1,4 - PTBDs sind daher im Prinzip nur über den Abbau von Einkristallen des reinen 1,4-PTBD darstellbar.

Für dieses Vorhaben ist es notwendig, zunächst den Einfluß der verschiedenen Parameter bei der Lösungskristallisation auf die resultierende Faltkristalle zu untersuchen. Besonders wichtig ist der Zusammenhang zwischen Kristallisationstemperatur, Kristallitdicke und der Beschaffenheit des Faltbereichs. Nur bei enger Kettenfaltung und einer scharfen Grenzfläche zum Kristallinen ist eine einheitliche Verteilung der Abbauprodukte zu erwarten. Aus bisherigen Arbeiten über 1,4-PTBD - Lösungseinkristalle nehmen wir an, daß es möglich sein müßte, Keimbildung und Wachstum von 1,4 - PTBD - Kristallen sowohl in der Hochtemperaturform als auch in der Tieftemperaturform zu erreichen und so den Einfluß der reversiblen Phasenumwandlung auf die Lösungskristallisation zu untersuchen.

Zum chemischen Abbau der Kristalldeckflächen sind im Prinzip alle Reaktionen zur Spaltung von Doppelbindungen geeignet, sofern sie vollständig verlaufen und auf die Oberfläche beschränkt bleiben. Von besonderem Interesse ist hierbei der Abbau durch Olefin - Metathese mit linearen Olefinen. Bedingungen und Produktverteilungen in Frage kommender Reaktionen sollen zunächst an Modellsubstanzen getestet werden, bevor sie auf 1,4 - PTBD - Kristalle übertragen werden.

2. Kristallisation des reinen 1,4 - PTBD

2.1 Reines 1,4 - PTBD

Reines 1,4 - PTBD wird durch strahlungsinduzierte Polymerisation der Butadien - Harnstoff - Einschlußverbindung gewonnen (siehe experimenteller Teil Kap. 9). IR - und NMR - Spektren geben keinerlei Hinweis auf 1,2 - oder cis-1,4 - Verknüpfungen. Das für die Kristallisationen verwendete Polymere hat das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht 58000. Die Löslichkeitstemperaturen in verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln zeigt Tabelle 2.1. Diese Temperatur definieren wir als Klarpunkt einer mit 1 deg/min aufgeheizten Kristallsuspension. Sie weicht von der Gleichgewichtslösetemperatur bei unendlich geringer Heizrate ab. Der Klarpunkt für n-Heptan ist von der Dicke der Kristalle unabhängig.

Tab. 2.1 Löslichkeitstemperaturen von in verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln rekristallisierten 1,4 - PTBD - Kristallen. T_1 ist der mit der Heizrate 1 deg/min gemessene Klarpunkt.

Lösungsmittel	$T_1 / ^\circ\text{C}$	Lösungsmittel	$T_1 / ^\circ\text{C}$
n - Heptan	71	Cyclohexanon	35
n - Octan	75	Butanol - 1	100,5
Xylol	23	Tetrahydrofurfurylalkohol	100
Decalin	29	DMF	98
Methyl-i-butylketon	92		

2.2 Kristallisation

Für die Lösungskristallisation des 1,4 - PTBD wurde n - Heptan gewählt. Die Kristallisation kann hier in einem Temperaturbereich erfolgen, in dem auch die Phasenumwandlung auftreten kann. DMF, Buta-

mol - 1 und Tetrahydrofurfurylalkohol scheiden aus, weil bei der Kristallisation, die über mehrere Tage verläuft, das Polymere vernetzt.

Für die Kristallisation aus Lösung kommen vornehmlich zwei Techniken in Frage : die isotherme Kristallisation und die self - seeding - Methode (43).

Die Technik der isothermen Kristallisation ist vor allem für mäßige Unterkühlungen geeignet. Hierbei werden rund 90 % des Lösungsmittels bei der Kristallisationstemperatur T_c im Thermostaten gehalten, das Polymere im restlichen Lösungsmittel bei einer Temperatur oberhalb der Lösungstemperatur T_l gelöst, um sicher zu stellen, daß alle Kristallite zerstört sind. Diese Lösung wird dann zu dem temperierten Lösungsmittel gegeben. Durch isotherme Filtration bei T_c lassen sich nach beendeter Kristallisation die Kristalle isolieren.

Bei sehr geringen Unterkühlungen, wo bedingt durch die geringe Keimbildungsgeschwindigkeit die Kristallisationszeiten sehr lang sind, hat die self - seeding - Technik Vorteile. Hierbei wird das Polymere im gesamten Lösungsmittelvolumen gelöst, sodann läßt man die Lösung abkühlen, bis sich ersichtlich an der Trübung die ersten Kristalle bilden und heizt sodann langsam auf die seeding - Temperatur T_s , die etwa 5 - 10 deg über T_l liegt. Bei dieser Temperatur werden nicht alle Keime zerstört, es liegen sog. Embryonen in großer Zahl vor. Zur Kristallisation wird in ein Temperaturbad überführt, das sich auf T_c befindet.

Die self - seeding - Methode ist eine athermische, die isotherme Kristallisation in der Regel eine thermische Kristallisation. Für hohe Unterkühlungen ist die self - seeding - Methode ungeeignet, da bei der Abkühlung von T_s auf T_c eine Kristallisation im Temperaturgradienten nicht ausgeschlossen werden kann, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeiten groß genug sind.

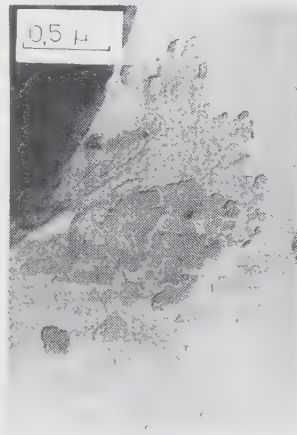
3. Eigenschaften von lösungskristallisiertem 1,4 - PTBD

3.1 Morphologie

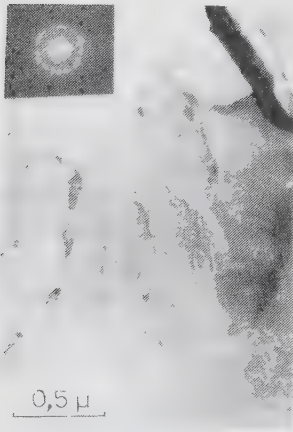
Abbildung 3.1 zeigt für verschiedene Kristallisationstemperaturen typische morphologische Strukturen. Es fällt auf, daß bei hohen Kristallisationstemperaturen T_c gut ausgebildete sechseckige Kristalle mit abgerundeten Ecken erhalten werden, deren Durchmesser mehrere Mikrometer betragen. Häufig treten auch in Wachstumsspiralen fixierte Lamellenpakete auf. Bei tiefer Temperatur gewonnene Faltkristalle haben geringere laterale Abmessungen. Alle Kristalle zeigen bei der Elektronenbeugung ein Sechseck als Reflexmuster.



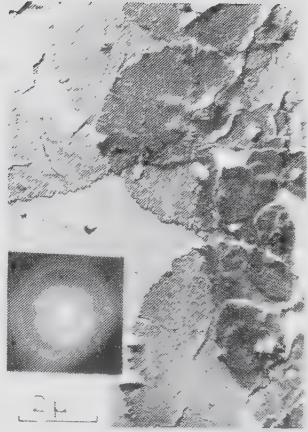
$T_c = 33,6 \text{ } ^\circ\text{C}$



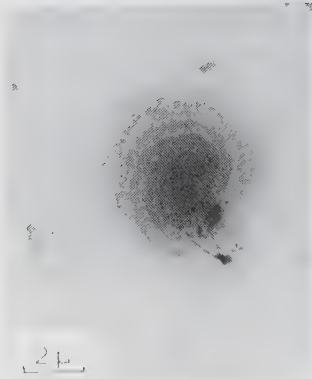
$T_c = 36 \text{ } ^\circ\text{C}$



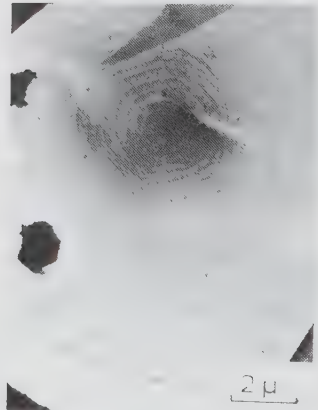
$T_c = 40 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T_c = 50,5 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T_c = 56,5 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T_c = 61 \text{ } ^\circ\text{C}$

Abb. 3.1 EM - Abdrücke von 1,4 - PTBD - Einkristallen, die durch isotherme Kristallisation bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen T_c aus n-Heptan gewonnen wurden.

3.2 Langperioden der 1,4 - PTBD - Kristalle

Bei langsamer Sedimentation stapeln sich die plättchenförmigen Faltkristalle zu sog. cakes. Röntgenstreuung bei senkrecht zur Kettenrichtung einfallendem Primärstrahl gibt wegen der unterschiedlichen Elektronendichte des kristallinen Bereichs und der Faltbereiche der Kristalle dem Schwerpunkt der Lamellen (Langperiode) entsprechende

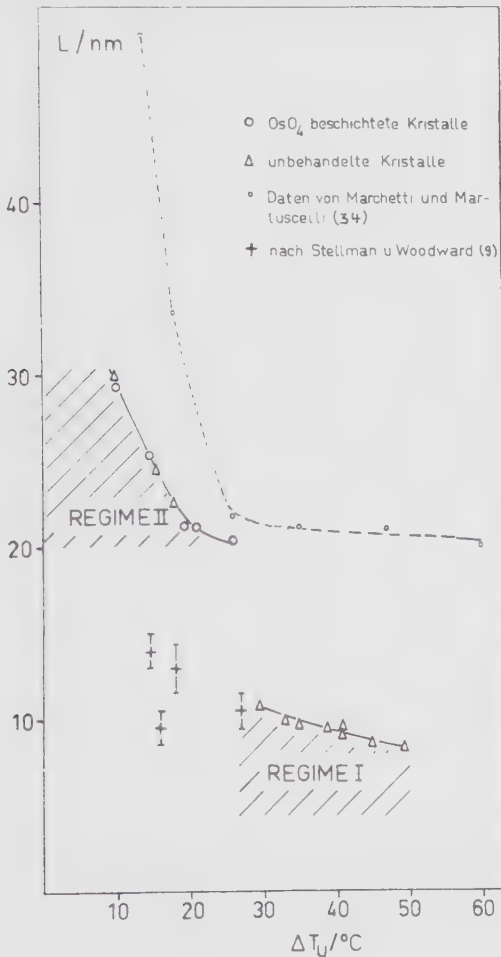


Abb. 3.2 Langperioden von 1,4 - PTBD - Einkristallen als Funktion der Unterkühlung bei der Kristallisation aus n-Heptan.

Braggreflexe im Kleinwinkelbereich. Abbildung 3.2 zeigt so gemessene Langperioden von bei verschiedenen Temperaturen kristallisierten Proben als Funktion der Unterkühlung. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tab. 3.1 Kristallisationstemperaturen und Langperioden von aus n - Heptan lösungskristallisiertem 1,4 - PTBD.

T_c , °C	ΔT_u , deg	$\bar{L}$, nm	L_1 , nm	L_2 , nm	L_3 , nm
21,5	49,5	8,25	8,30	8,21	8,25
26	45	8,48	8,48	8,48	
30	41	9,55	9,55		
36	35	9,79	9,79	9,79	
38	33	9,86	9,79	9,92	
41,8	29,2	10,05	10,05	10,05	10,05
42,2	28,8	10,18	10,18	10,18	
45*	26	20,40	20,10	20,64	20,46
50,5*	20,5	21,22	21,22	21,22	
53	18	22,6	22,7	22,5	
55,5	15,5	24,57	24,57		
56,5*	14,5	25,3	25,28	25,3	25,3
59	12	29,2	29,2	27,8	26,2
61*	10	29,3	29,38	29,3	

* mit OsO₄ angefärbt, L_i : Langperiode berechnet aus dem i-ten Reflex des Röntgenkleinwinkelstreudiagramms, ΔT_u : Unterkühlung, T_c : Kristallisationstemperatur

Bei der Lösungskristallisation aus *n* - Heptan treten in Abhängigkeit von der Unterkühlung zwei Regime auf. In beiden Regimen nimmt die Langperiode mit sinkender Unterkühlung zu. Bei $T_c = 45^\circ\text{C}$ steigt die Langperiode fast um das Doppelte. Ein ähnliches Verhalten ist für andere Polymere nicht bekannt. Die hier gemessenen Langperioden unterscheiden sich beträchtlich von den in der Literatur angegebenen Werten, wie aus Abbildung 3.1 deutlich wird. Die unterbrochene Linie zeigt die Ergebnisse von Marchetti und Martuscelli (34). Sie kristallisierten nach der self - seeding - Technik aus *n* - Heptan. Es fällt auf, daß sie für alle Kristalle, die bei Temperaturen unter 45°C kristallisiert wurden, identische Langperioden gemessen haben. Es handelt sich hier wohl um Artefakte, da anzunehmen ist, daß wegen der endlichen Abkühlungszeit von der Seeding - Temperatur T_s auf die Kristallisationstemperatur T_c die Kristallisation stets bei einer Temperatur oberhalb T_c erfolgt.

Um eine eindeutige Zuordnung der Röntgenreflexe zu ermöglichen, die bei Proben aus dem Regime II wegen des höheren Kristallisationsgrads und damit verbundener geringerer Streukraft oft nur sehr schwach sind, wurden einige Kristallsuspensionen vor der Sedimentation mit überschüssigem Osmiumtetroxid behandelt. Der Umsatz kann durch Elementaranalyse auf Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt werden. Abbildung 3.3 zeigt eine typische Änderung des OsO_4 - Gehalts von 1,4 - PTBD - Kristallen mit der Reaktionszeit, Tabelle 3.2 die gefundenen maximalen Umsätze für verschiedene Kristallisationsansätze. Stets wird ge-

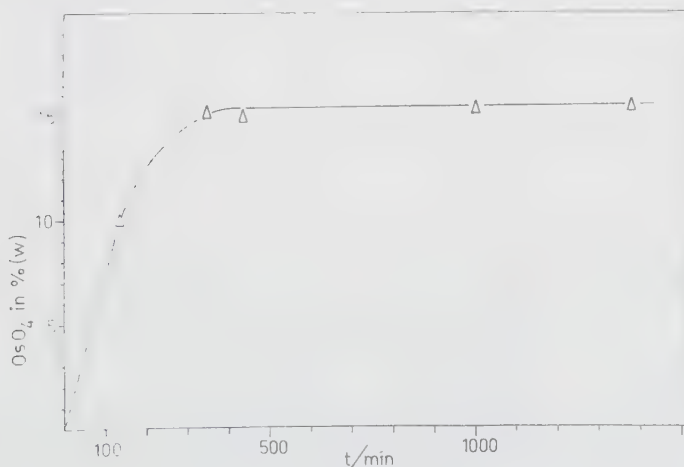


Abb.3.3 Änderung des OsO_4 -Gehalts von 1,4-PTBD - Kristallen ($T_c = 56,5^\circ\text{C}$) als Funktion der Reaktionszeit.

funden, daß etwa zwei Doppelbindungen pro Kettenfalte mit OsO_4 reagieren. Dies ergibt sich aus folgender Überlegung. Der einfache Durchgang durch die Kristalllamelle betrage $L:I$ Monomereinheiten. L sei die Langperiode und I die Identitätsperiode $0,434 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 1,4). Der Beitrag für die Bildung des Faltbogens bleibt unberücksichtigt. Die Zahl der mit OsO_4 umgesetzten Monomereinheiten des einfachen Durchgangs ist dann gleich der Zahl der zugänglichen Doppelbindungen pro Kettenfalte, da jeder Durchgang zwei halbe Kettenfalter bildet.

Das in Abbildung 3.2 auftretende Plateau weist darauf hin, daß die Reaktion auf die Kristalldeckflächen beschränkt ist. Die Zahl der umgesetzten Doppelbindungen pro Falte liegt niedriger als die für die Umsetzung von 1,4 - PTBD - Kristallen mit Brom (18) oder 3-CPBA (19) berichteten Werte. Es folgt daraus, daß die Rückfaltung ziemlich regelmäßig sein muß und keine nennenswerte Konzentration an freien Kettenenden vorliegt. EM - Aufnahmen mit OsO_4 angefärbter Kristalle zeigt Abb. 3.4; Abb. 3.4a zeigt den Einfluß der Kontrastierung mit OsO_4 auf die Röntgenkleinwinkelstreu曲ven.

Tabelle 3.2 Umsetzung von 1,4 - PTBD - Kristallen mit OsO_4 .
bei 4°C in Cyclohexan. Dauer 2000 min.

Kristallisations- temperatur $T_c / ^\circ \text{C}$	OsO_4 in %(w)	umgesetzte Doppelbindun- gen %(mol)	umgesetzte Doppel- bindungen pro Kettenfalte *
30	32,41	9,26	1,88
41,8	30,36	8,49	1,79
56,5	15,65	3,80	2,01

* Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$\frac{\text{Doppelbindungen}}{\text{Falte}} = \frac{\text{Langperiode}}{0,483} \times (\text{umgesetzte Doppelbindungen in \% (Mol)})$$

$0,483 \text{ nm}$ ist die Faserperiode (s. Ref.24), die Langperiode in nm wird der Tabelle 3.1 entnommen.

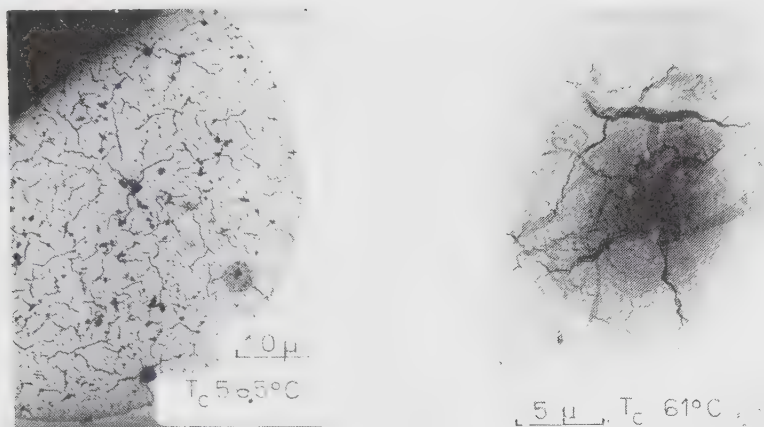


Abb. 3.4 EM - Aufnahmen von 1,4 - PTBD - Einkristallen, die mit OsO_4 kontrastiert wurden.
 T_c : Kristallisationstemperatur bei der isothermen Kristallisation in n-Heptan.

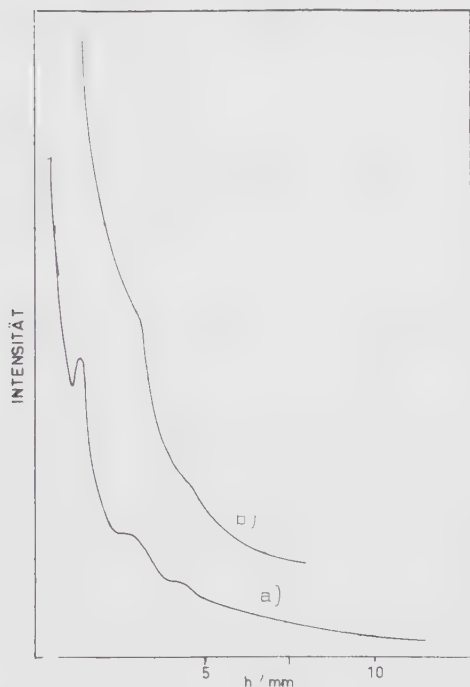


Abb. 3.4a Röntgenkleinwinkelstreu曲ven von 1,4 - PTBD - Einkristallcokes. a) Probe bei 61°C isotherm aus n-Heptan kristallisiert; mit OsO_4 kontrastiert, Belichtungszeit 15 min b) dieselbe Probe, unkontrastiert, Belichtungszeit 100 min. h ist die Höhe über dem Primärstrahl. Die Länge der Kamera beträgt 250 mm.

3.3 Thermische Eigenschaften

3.3.1 Der Schmelzpunkt von Polymeren

Für eine reine niedermolekulare Substanz gilt am Schmelzpunkt:

$$\Delta G_m = 0 = \Delta H_m - T_m \Delta S_m \quad \text{und} \quad T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die Änderung der freien Energie ΔG_m beim Schmelzen ist gegeben nach Gl. 3.1 aus der Differenz der Schmelzenthalpie H_m und des Produkts aus Schmelztemperatur T_m mit der Entropie des Schmelzens S_m .

Schmilzt man eine solche Substanz in einem Wärmeflußkalorimeter (DSC-Gerät) auf, so erhält man das schematisch gezeichnete Thermogramm in Abbildung 3.5. Der Abknickpunkt A ist der nach Gl. 3.1 definierte Schmelzpunkt. Bedingt durch die Trägheit des Gerätes ist das Peakmaximum bei der Heizrate v gegenüber T_m um den Betrag $\Delta T = vt$ verschoben, wobei t die Zeit zwischen T_m und T_{peak} ist.

Diese Differenz T ist nach Gl. 3.2 das Produkt einer Gerätekonstanten D mit der Wurzel aus der Heizrate. Gleichung 3.2 gilt für Heizraten von 1 - 40 deg/min (35).

$$T = D v^{1/2} \quad (\text{Gl.3.2})$$

Durch Extrapolation auf die Heizrate $v=0$ deg/min fallen T_m und T_{peak} zusammen.

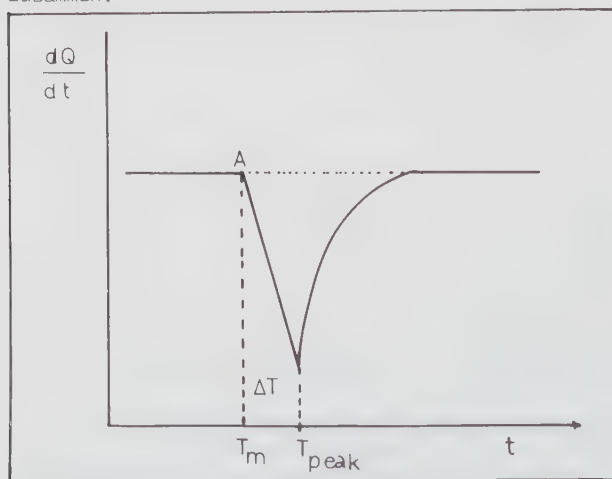


Abb. 3.5 Schematische DSC - Kurve einer scharf schmelzenden Substanz. (nach Ref. 35)

Während niedermolekulare Substanzen im allgemeinen einen scharfen Schmelzpunkt zeigen, weisen Polymere einen mehr oder weniger breiten Schmelzbereich auf. Dafür sind Kristallitgrößenverteilung und Rekristallisationsvorgänge verantwortlich. Als Schmelzpunkt wird gewöhnlich die Temperatur betrachtet, bei der die meisten Kristallite schmelzen (36).

3.3.1.1 Der Schmelzpunkt dünner Plättchen

Die Schmelzpunktsdepression dünner Plättchen, als welche auch Lamellarfalkristalle von Polymeren betrachtet werden können, wird durch die Gleichung von J.J. Thomson (37) beschrieben:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{\sigma_e}{\Delta h_o l} \right) \quad (\text{Gl. 3.4})$$

T_m ist der Schmelzpunkt der Probe mit der Dicke l , die Grenzflächenenergie in (Jcm^{-2}), Δh_o die Schmelzenthalpie des Kristalls in (Jg^{-1}) ohne Berücksichtigung der Oberflächenenergien, ρ die Dichte in (gcm^{-3}) und T_m^0 der Schmelzpunkt des unendlich ausgedehnten Kristalls. Die Auftragung der reziproken Kristallitdicken gegen die gemessenen Schmelzpunkte sollte also nach Gl. 3.4 eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt T_m^0 ergeben, aus deren Steigung die Grenzflächenenergie ermittelt werden kann.

3.3.1.2 Die Bestimmung der wahren Schmelztemperatur

Die Messung des Schmelzpunkts kann bei Polymeren nur mit endlichen Aufheizraten erfolgen. Eine beliebige Verringerung der Heizrate ist nicht möglich, da beim Aufheizen die Kristallitdicken zunehmen und somit die Lage des Schmelzbereichs verändert wird. Dieser Effekt kann durch schnelles Aufheizen kinetisch überspielt werden. Auch durch verätzen oder chemisches Ätzen der amorphen Bereiche können bei teilkristallinen Polymeren die Rekristallisationsvorgänge während des Aufheizens verhindert werden (38).

Abbildung 3.6 zeigt typische DSC - Thermogramme von 1,4 - PTBD - Kristallen. Wegen des steilen Abfalls der Schmelzkurven nach dem Peakmaximum kann das Maximum als Schmelzpunkt genommen werden (36).

Abbildung 3.7 zeigt die Abhängigkeit der als Schmelzpunkt genommenen Maxima der Schmelzkurven von Proben, die im Regime I oder II lösungskristallisiert wurden, von der Wurzel aus der Heizrate. Bei Heizraten $v < 20$ deg/min liegen die Meßwerte nicht mehr auf einer Geraden. Diese Abweichung ist bei Kristallen aus dem Regime I besonders ausgeprägt. Der lineare Verlauf der Kurven bei Heizraten $v > 20$ deg/min zeigt an, daß in diesem Bereich das Schmelzen so schnell erfolgt, daß Reorganisationsprozesse nicht mehr stattfinden können. Daher kann aus diesem Bereich auf die Heizrate null extrapoliert werden.

Abbildung 3.8 zeigt die Schmelzpunkte von 1,4 - PTBD - Kristallen, die zur Verhinderung der Rekristallisation mit energiereicher Strahlung vernetzt wurden, als Funktion der Wurzel aus der Heizrate. Die Kurven zeigen für Heizraten $v > 5$ deg/min einen linearen Verlauf.

Auf Grund dieses Verhaltens erschien es im Verlauf der Untersuchungen sinnvoll, die scheinbaren Schmelzpunkte der 1,4 - PTBD - Proben bei der Aufheizrate 20 deg/min zu messen und auf die Heizrate null zu extrapolieren. Die Eichung der Temperaturskala erfolgte mit niedermolekularen Substanzen.

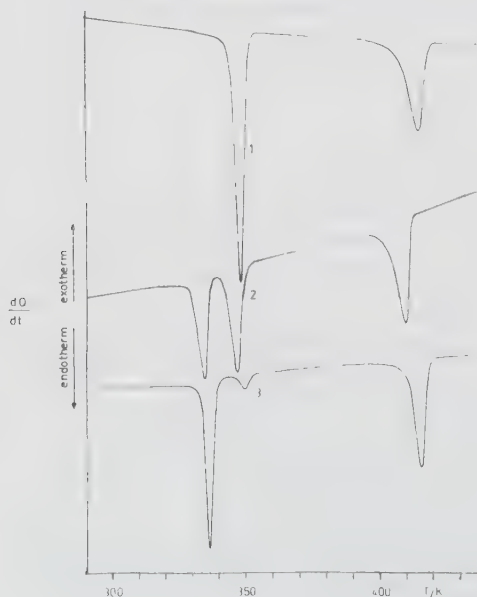


Abb. 3.6 Typische DSC - Kurven von lösungskristallisiertem 1,4 - PTBD.

1: Kristallisationstemperatur $T_c = 50,5^\circ\text{C}$.

2: $T_c = 30^\circ\text{C}$, Polymerkonzentration 0,05%(w)

3: $T_c = 30^\circ\text{C}$, Polymerkonzentration 0,01%(w)

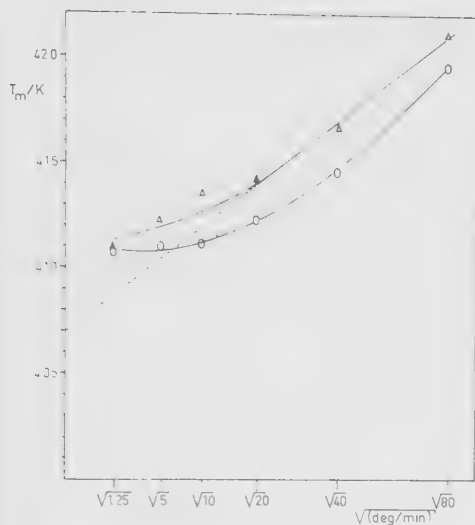


Abb. 3.7 Der Schmelzpunkt von 1,4-PTBD-Kristallen als Funktion der Wurzel aus der Heizrate.

Δ : Regime II ($T_c = 56,5^\circ\text{C}$)

o: Regime I ($T_c = 30^\circ\text{C}$)

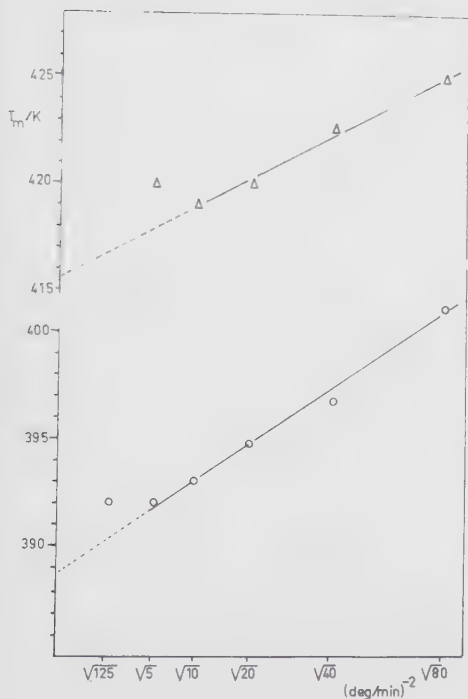


Abb. 3.8 Der Schmelzpunkt von mit einer Dosis von 18 Mrd. strahlungsvernetzten 1,4-PTBD-Kristallen als Funktion der Wurzel aus der Heizrate.

Δ : Regime II ($T_c = 56,5^\circ\text{C}$)

o: Regime I ($T_c = 30^\circ\text{C}$)

3.4 Die Bildung von Kristallen mit zwei Phasenumwandlungen im Regime I in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration bei der Lösungskristallisation

Nur bei der Kristallisation im Regime I können Kristalle auftreten, deren DSC - Thermogramme unabhängig von der gewählten Heizrate zwei Phasenumwandlungen, aber stets nur einen Schmelzpunkt zeigen. Zwei typische Thermogramme zeigt Abbildung 3.6. Das Verhältnis der Enthalpien der zwei Phasenumwandlungen ist von der Konzentration an Polymerem im Lösungsmittel bei der Lösungskristallisation abhängig, wie die Abbildung 3.9 zeigt. Den Temperaturbereich 42 - 46°C ausgenommen, können durch Verringerung der Konzentration stets Kristalle erzeugt werden, die nur eine Phasenumwandlung aufweisen. Im Bereich 42 - 46°C ist dazu eine Erhöhung der Konzentration notwendig. Gründe dafür werden in Kapitel 6 diskutiert.

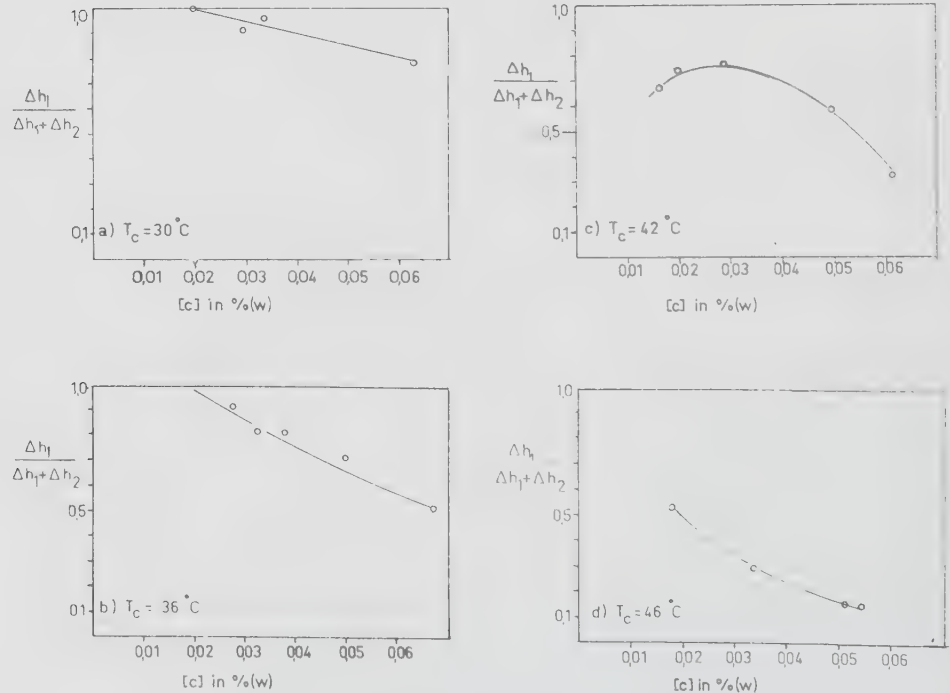


Abb. 3.9 1,4-PTED-Kristalle mit zwei Phasenumwandlungen aus dem Regime I. Relativer Anteil der Enthalpie des ersten Peaks an der Gesamtphasenumwandlungsenthalpie als Funktion der Polymerkonzentration bei der Lösungskristallisation.

Proben, die zwei Phasenumwandlungen aufweisen und solche, die nur eine Umwandlung zeigen, haben identische Beugungsdiagramme im Röntgenweitwinkelbereich. Es liegt also ein und dieselbe Modifikation, die Tieftemperaturmodifikation vor. Thermogramme physikalischer Gemische von 1,4 - PTBD - Kristallen verschiedener Langperioden zeigen den Dicken entsprechende Phasenumwandlungspeaks aber stets nur einen Schmelzpeak. Es ist daraus zu folgern, daß der Schmelzpunkt von 1,4 - PTBD - Kristallen keine Funktion der Kristalldicke nach Gl. 3.4 sein kann.

3.5 Enthalpien und Temperaturen der Umwandlungen 1. Ordnung von 1,4 - PTBD

Abbildung 3,10 zeigt die Phasenumwandlungs - und Schmelztemperaturen von Kristallen, die aus n - Heptan kristallisiert worden waren, als Funktion der Unterkühlung bei der Kristallisation. Die Temperatur

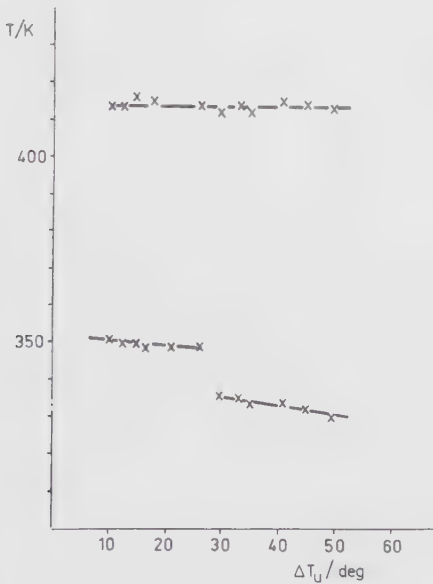


Abb. 3.10 Schmelz - und Phasenumwandlungstemperaturen von 1,4-PTBD - Lösungskristallen als Funktion der Unterkühlung.

der Phasenumwandlung steigt mit zunehmender Kristallisationstemperatur. Sie zeigt bei der Unterkühlung $\Delta T_U = 27$ deg eine Sprungstelle. Die Schmelzpunkte zeigen hingegen keine Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur. Die Enthalpien der Phasenumwandlung und des Schmelzens als Funktion der Unterkühlung bei der Lösungskristallisation zeigt Abbildung 3.11. In beiden Abbildungen sind bei Kristallen des Regime I nur solche Proben berücksichtigt worden, die eine Phasenumwandlung zeigen. Die Schmelzenthalpien zeigen wie die Schmelzpunkte keine Abhängigkeit von der Unterkühlung, weil offenbar durch die Phasenumwandlung die Vorgeschichte punktuell festgelegt wird. Eine Extrapolation auf die Unterkühlung $\Delta T_U = 0$ deg ist nicht mehr sinnvoll.

Zur Extrapolation der Kurven in den Abbildungen 3.10 und 3.11 auf die Unterkühlung Null, welche die Daten des völlig kristallinen Polymeren ergeben sollte, werden folgende Überlegungen angestellt.

Bei Faltkristallen des Polyethylen wurde gefunden, daß die Dicke des Faltbereichs unabhängig von der Langperiode 1,8 nm beträgt (39). Da bei der Umsetzung von 1,4 - PTBD - Kristallen mit OsO_4 unabhängig von der Langperiode der Kristalle jeweils zwei Doppelbindungen pro Ketten-

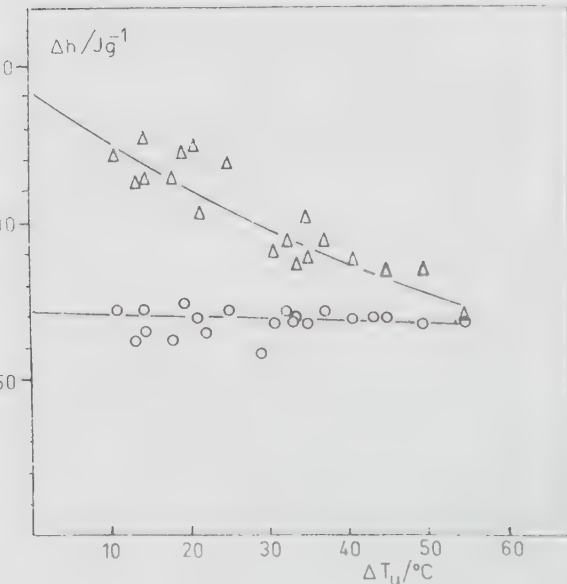


Abb. 3.11 Phasenumwandlungs- und Schmelzenthalpien von 1,4 - PTBD - Lösungseinkristallen als Funktion der Unterkühlung.

Δ Phasenumwandlungsenthalpie
○ Schmelzenthalpie

falte reagieren, ist die Vorstellung, daß die Dicke des Faltbereichs bei allen Langperioden konstant sei, auch für 1,4 - PTBD - Kristalle vernünftig. Die Langperiode L kann also als Summe der Kristallitdicke l und einer Konstante $2c$ geschrieben werden:

$$L = l + 2c \quad (Gl. 3.5)$$

Der Massenkristallisationsgrad χ_w ist definiert als Quotient der gemessenen Enthalpie Δh und der Enthalpie des völlig kristallinen Materials Δh_0 .

$$\chi_w = \frac{\Delta h}{\Delta h_0} \quad (Gl. 3.6)$$

Für den Volumen kristallisationsgrad χ_v gilt

$$\chi_v = \frac{L - 2c}{L} \quad (Gl. 3.7)$$

Werden χ_v und χ_w näherungsweise gleichgesetzt, so resultiert Gleichung 3.8:

$$\frac{L - 2c}{\Delta h_0} = L - 2c \quad (Gl. 3.8)$$

Diese Gleichung eignet sich zur Überprüfung der durch willkürliche graphische Extrapolation gewonnenen Werte von Δh_0 . Bei geeigneter Wahl von Δh_0 sollte sich eine Gerade ergeben, aus deren Schnittpunkt mit der Ordinate $2c$ ermittelt wird. Abbildung 3.12 zeigt diese Auftragung für die extrapolierten Werte $\Delta h_{tr,0} = 144 \text{ J/g}$, $\Delta h_{tr,0}^* = 120 \text{ J/g}$ und $\Delta h_m^* = 69 \text{ J/g}$. Der Stern steht für die extrapolierten Enthalpien von Proben, die vor der Messung im DSC - Gerät mit einer Dosis von 18 Mrd strahlungsversetzt wurden (s. Kap. 3.6). Es wird eine Gerade erhalten. Für den Faltbereich ergeben sich 3,2 nm. Für diese Auftragung blieb der Beitrag, den die Grenzflächenenthalpien zur Schmelz - und Phasenumwandlungsenthalpie leisten, unberücksichtigt. Näherungsweise kann dieser Beitrag nach Gleichung 3.9 errechnet werden (40):

$$\Delta h' = \Delta h + \frac{2\gamma_v v_e}{L} \quad (Gl. 3.9)$$

$\Delta h'$ ist die Schmelzenthalpie in Jg^{-1} , Δh die gemessene Schmelzwärme in Jg^{-1} , σ_e die Grenzflächenenergie der Kristalldeckflächen in Jcm^{-2} , v_e das spezifische Volumen der kristallinen Phase in $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ und L die Langperiode in cm . Wird für die Grenzflächenenergie $\sigma_e = 20 \cdot 10^{-7} \text{Jcm}^{-2}$ angenommen und für das spezifische Volumen $1 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, so ergeben sich für Kristalle der Dicken 8 nm bis 30 nm Beiträge der Grenzflächenenthalpien zu den Schmelzenthalpien von 5Jg^{-1} bis $1,3 \text{Jg}^{-1}$. (Die Grenzflächenenergie des Schmelzens der Modifikation II von 1,4 - PTBD beträgt $19 \cdot 10^{-7} \text{Jcm}^{-2}$, wie in Abschnitt 3.6 gezeigt wird). Bei dem Extrapolationsverfahren ist daher der Fehler bei Vernachlässigung der Grenzflächenenthalpien gering.

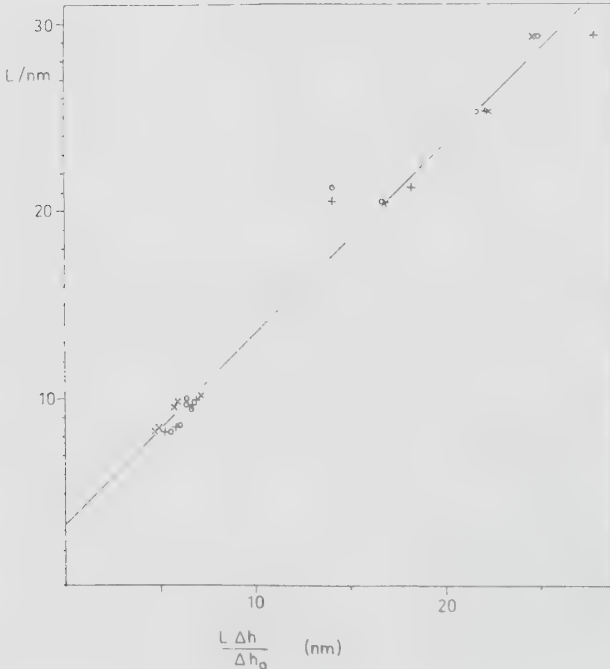


Abb. 3.12 Berechnete Kristallitdicke gegen gemessene Langperiode aufgetragen (nach Gl. 3.6). Als Ordinatenabschnitt ermittelt.

$$\begin{aligned} \times \Delta h_{tr} &= 144 \text{Jg}^{-1} & + \Delta h_{tr}^* &= 120 \text{Jg}^{-1} \\ & & \circ \Delta h_m^* &= 69 \text{Jg}^{-1} \end{aligned}$$

* mit 18 Mrd vernetzt

3.6 Der Einfluß der Strahlungsvernetzung auf Enthalpien und Umwandlungstemperaturen

Da 1,4 - PTBD - Einkristalle unabhängig von der bei Raumtemperatur vorliegenden Kristallitdicke stets gleiche Schmelzpunkte zeigen, bedeutet dies, daß sich die Morphologie beim Aufheizen verändert. Durch selektives Vernetzen der amorphen Bereiche mit energiereicher Strahlung kann die bei Raumtemperatur vorhandene Kristallitdicke fixiert werden, was an Polyethylenekristallen in mehreren Untersuchungen gezeigt wurde (38,41). Die Schmelzpunkte vernetzter 1,4 - PTBD - Einkristalle sollten daher der Thomson - Gleichung (Gl.3.4) gehorchen.

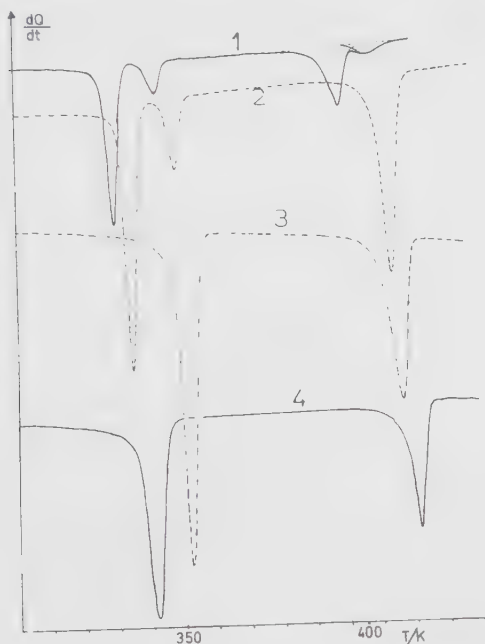


Abb. 3.13 Typische DSC-Kurven von 1,4 - PTBD - Kristallen.

- 1) $T_c = 30^\circ\text{C}$, Polymerkonzentration bei Kristallisation 0,05 % (w), mit 18 Mrd strahlungsvernetzt
- 2) Nr. 1 unvernetzt
- 3) $T_c = 50,5^\circ\text{C}$ unvernetzt
- 4) Nr. 3 mit 18 Mrd strahlungsvernetzt.

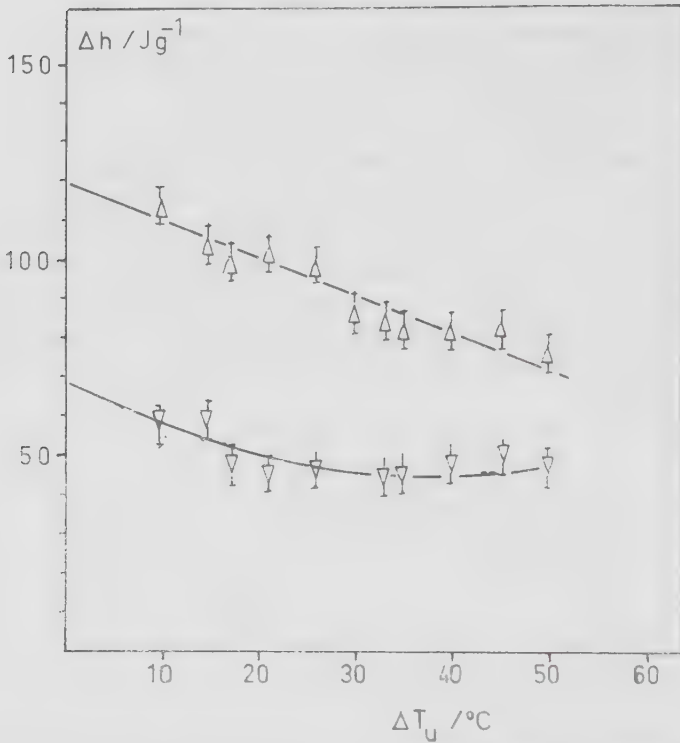


Abb. 3.14 Phasenumwandlungs- und Schmelzenthalpien strahlungsvernetzter 1,4 - PTBD - Kristalle

Δ : Phasenumwandlungsenthalpien ∇ : Schmelzenthalpien

Zur Ermittlung der ausreichenden Bestrahlungsdosis wurde eine physikalische Mischung von zwei 1,4 - PTBD - Kristallproben verwendet, die in langen Perioden solange einer ^{60}Co - γ -Strahlung ausgesetzt, bis das DSC-Thermogramm des Gemischs zwei Schmelzpeaks zeigte. Hierzu war eine Dosis von 1,2 Mrd notwendig.

Abbildung 3.13 zeigt typische DSC - Kurven strahlungsvernetzter 1,4-PTBD - Kristalle. Proben, die im Regime I zur Kristallisation gebracht wurden und zwei Phasenumwandlungen aufweisen, zeigen verretzt zwei Schmelzpunkte. Damit kann als sicher gelten, daß sie ein Gemisch von zwei Kristallen verschiedener Dicke darstellen.

Abbildung 3.14 zeigt die Umwandlungs - bzw. Schmelzenthalpien der mit 18 Mrd vernetzten 1,4 - PTBD - Kristalle aufgetragen gegen die Unterkühlung bei der Kristallisation aus n - Heptan. Diese Enthalpien liegen niedriger als die für unvernetzt gemessene Proben erhaltenen Werte (s. Abb. 3.11). Der vernetzte Polymereinkristall kann als Copolymer aufgefaßt werden, wobei die Netzkpunkte die Comonomereinheiten darstellen. Dies bewirkt eine Depression der Enthalpien bzw. Temperaturen der Umwandlung und des Schmelzens (42).

Die Auftragung der Schmelz - bzw. Phasenumwandlungstemperaturen gegen die reziproke Kristallitdicke nach Gl. 3.4 zeigt die Abbildung 3.15. Die Kristallitdicken wurden nach Gl. 3.5 und 3.8 berechnet. Aus dem linearen Verlauf der Kurven folgt, daß Schmelz - und Phasenumwandlungstemperaturen nur eine Funktion der Kristallitdicke sind.

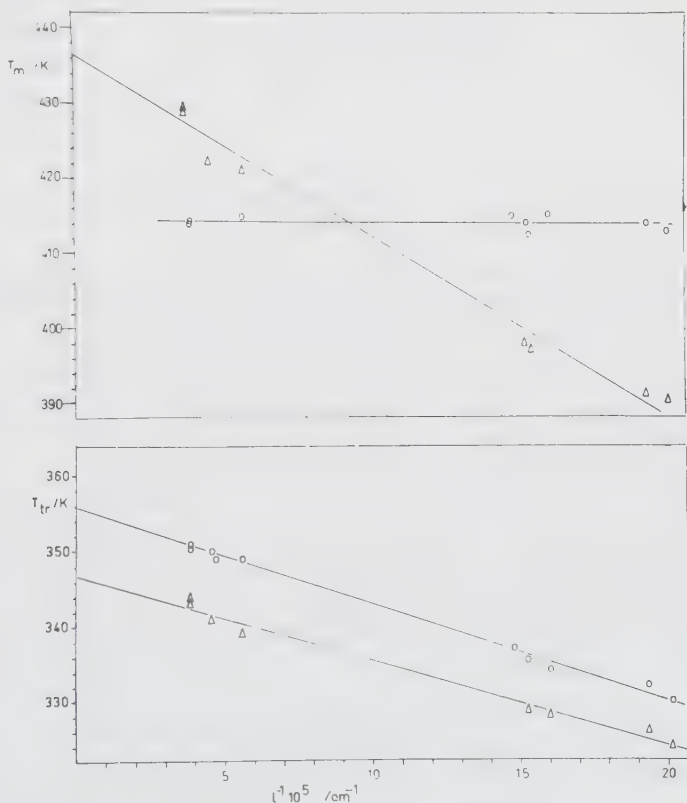


Abb. 3.15 Phasenumwandlungs - und Schmelztemperaturen von 1,4 - PTBD-Kristallen als Funktion der nach Gl. 3.5 berechneten reziproken Kristallitdicken

Die Schnittpunkte der verschiedenen Kurven mit der Ordinate liefern verschiedene Werte der Schmelz - bzw. Phasenumwandlungstemperaturen des völlig kristallinen 1,4 - PTBD. Für die Phasenumwandlungstemperatur werden die Werte 356 K und 347 K erhalten. Der niedrigere Wert wird durch Extrapolation der Phasenumwandlungstemperaturen von Proben erhalten, die mit 18 Mrd vernetzt wurden und daher bei tieferer Temperatur die Phasenumwandlung zeigen. Völlig kristallines 1,4 -PTBD zeigt also bei 356 K eine Phasenumwandlung.

Da die Phasenumwandlung die thermische Vorgeschichte löscht, kann der Schmelzpunkt nur verfälscht erhalten werden. Die Schmelzpunkte vernetzter Kristalle liegen in der Auftragung in Abb. 3.15 auf einer Geraden. Der Wert 437 K als Schmelzpunkt des völlig kristallinen 1,4 PTBD liegt sicher zu niedrig. Der Betrag der Schmelzpunktsdepression kann nicht quantitativ abgeschätzt werden, da bisher keine Theorien der Schmelzpunktsdepression nicht statistischer Copolymerer vorliegen.

Die Grenzflächenenergie für den Übergang der Modifikation II in die Schmelze kann aus der Steigung der entsprechenden Geraden in Abbildung 3.15 nach Gleichung 3.4 berechnet werden. Es wird hier aber die Grenzflächenenergie von Kristallen bestimmt, die selektiv an den Deckflächen vernetzt sind. Mit der Schmelzenthalpie $\Delta h_m^0 = 59 \text{ Jg}^{-1}$, dem Schmelzpunkt $T_m^0 = 437 \text{ K}$ und der Dichte $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$ wird für die Grenzflächenenergie des Schmelzens der Modifikation II σ_{e2} der Wert $\sigma_{e2} = 19,34 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}$ erhalten.

Die Grenzflächenenergie der Umwandlung der Modifikation I in die Modifikation II kann nicht direkt aus der Steigung der Geraden in Abb. 3.15 ermittelt werden. Betrachtungen zur Abschätzung dieser Energie werden in Kapitel 5 angestellt.

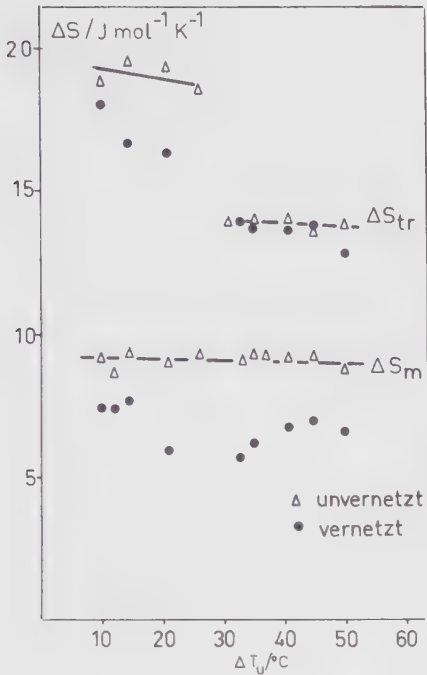


Abb. 3.16 Entropien der Phasenumwandlung und des Schmelzens von 1,4 - PTBD - Lösungseinkristallen als Funktion der Unterkühlung bei der Kristallisation aus n-Heptan.

Abbildung 3.16 zeigt die Entropien der Phasenumwandlung und des Schmelzens von 1,4 - PTBD - Faltkristallen als Funktion der Unterkühlung bei der Kristallisation. Strahlungsvernetzte Kristalle zeigen niedrigere Schmelzentropien als unvernetzte Kristalle. Dies auf die Depression von Temperatur und Enthalpie des Schmelzens durch die Vernetzung zurückgeführt werden. Die Schmelzentropien sind keine Funktion der Unterkühlung. Die Umwandlungsentropien von Kristallen des Regime I liegen deutlich unter denen des Regime II und werden durch die Strahlungsvernetzung nicht beeinflusst. Der Unterschied ist auf die verschiedenen Kristallitdicken in beiden Regimen zurückzuführen. Die Entropien des Schmelzens und der Phasenumwandlung für das vollständig kristalline Polymere ergeben sich aus den extrapolierten Werten in den Abbildungen 3.11, 3.14 und 3.15. (s. Tab. 3.3).

In Tabelle 3.3 sind kalorische Daten für völlig kristallines 1,4-PTBD aufgelistet, die der Literatur entnommen sind. Die von Danusso et al. für die Enthalpien angegebenen Werte weichen von allen übrigen Autoren stark ab, auf sie wird nicht näher eingegangen. Im Vergleich zu unseren Werten für die Phasenumwandlungs- und Schmelzenthalpie werden stets niedrigere Werte angegeben. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß die gemessenen Polymeren einen Anteil an cis-1,4 und 1,2-Verknüpfungen aufwiesen. Die unterschiedlichen Phasenumwandlungstemperaturen resultieren wohl aus den Extrapolationsverfahren. Die angegebenen Schmelzpunkte sind alle zu niedrig, weil nicht berücksichtigt wurde, daß die Phasenumwandlung die thermische Vorgeschichte des teilkristallinen 1,4 - PTBD löscht, wie bereits ausgeführt wurde. Die zu hohen Schmelzentropien sind vor allem auf die falschen Werte für den Schmelzpunkt zurückzuführen.

Tab. 3.3 Kalorische Daten des völlig kristallinen 1,4 - PTBD.

trans Gehalt in %	ΔH_{tr}^0 J Mol ⁻¹	ΔH_m^0 J Mol ⁻¹	T_{tr}^0 K	T_m^0 K	ΔS_{tr} JK ⁻¹ Mol ⁻¹	ΔS_m JK ⁻¹ Mol ⁻¹	
95	9208±838	4604±210	389	418	26	11	1)
95		4273	348	412		10	2)
95	7107	3867	351	409	20	9,4	3)
92- 97	6339±216	3618±216					4)
100	7788	3732	356	442	21,9	8,4	5)

Bestimmungsmethoden:

- 1) F. Danusso et al (28), $\Delta H^0 = \alpha \cdot \Delta H$, aus Röntgenstreuung, ΔH aus DTA, T^0 durch Schmelzpunktsdepression in Anwesenheit von Lösungsmitteln.
- 2) E. Martuscelli et al. (34), ΔH^0 , aus DSC-Daten von Einkristallen verschiedener Dicken, T^0 nach Thomson Gleichung extrapoliert (Gl.3.4)
- 3) T. Kijima et al. (51), ΔH^0 aus Dichtemessung und DSC, T^0 : Meßwert bei 5 deg/min
- 4) S. Bermudez et al. (52), ΔH^0 aus DSC und Röntgenweitwinkelstreuung.
- 5) diese Arbeit

4. Die Änderung von Morphologie und thermischen Eigenschaften durch Tempern

Aus Lösung kristallisierte Faltkristalle großer lateraler Ausdehnung sind thermodynamisch metastabil (45). Die Kettenrückfaltung ist die Ursache für einen ausgedehnten Faltbereich, die große Oberfläche bedingt eine Erhöhung der freien Enthalpie des Kristalls und somit nach Gleichung 3.4 eine Erniedrigung des Schmelzpunkts. Durch Temperaturerhöhung werden die Kettenmoleküle beweglicher und der Kristall wird bestrebt sein, einen Zustand niedrigerer freier Enthalpie einzunehmen.

Die Gleichgewichtsabmessungen eines gegebenen Kristallvolumens V sind durch das Verhältnis der Oberflächenenergien gegeben. Für einen quadratisch prismatischen Kristall des Querschnitts a^2 und der zugehörigen Oberflächenenergie σ und der Länge l mit zugehöriger Seitenflächenenergie σ_l gilt (46):

$$\frac{1}{a} = \frac{\sigma}{\sigma_l} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Auf Gleichung 4.1 wird bei der Diskussion des Schmelzverhaltens von 1,4 - PTBD - Kristallen in Abschnitt 4.3 zurückgegriffen.

Das Schmelzverhalten unvernetzter 1,4 - PTBD - Kristalle zeigt, daß sich die Kristalle beim Aufheizen verändern:

- 1.) Wie die Abbildung 4.1 zeigt, läßt sich durch wiederholtes Tempern bei der Phasenumwandlungstemperatur bei Kristallen des Regime I sowohl die Phasenumwandlungstemperatur als auch die Phasenumwandlungsenthalpie erhöhen.
- 2.) Vernetzte Kristalle aus dem Regime II schmelzen höher als unvernetzte. Vernetzte Kristalle des Regime I schmelzen dagegen tiefer als unvernetzte wie die Abbildung 3.15 zeigt.

Die Änderung der Morphologie von Kristallen bei Temperung über der Kristallisationstemperatur kann mittels Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie verfolgt werden. Für kalorimetrische Messungen ist es notwendig, nach dem Tempern die Morphologie mittels Strahlungsvernetzung zu fixieren, da gezeigt worden ist, daß die vor dem Schmelz-

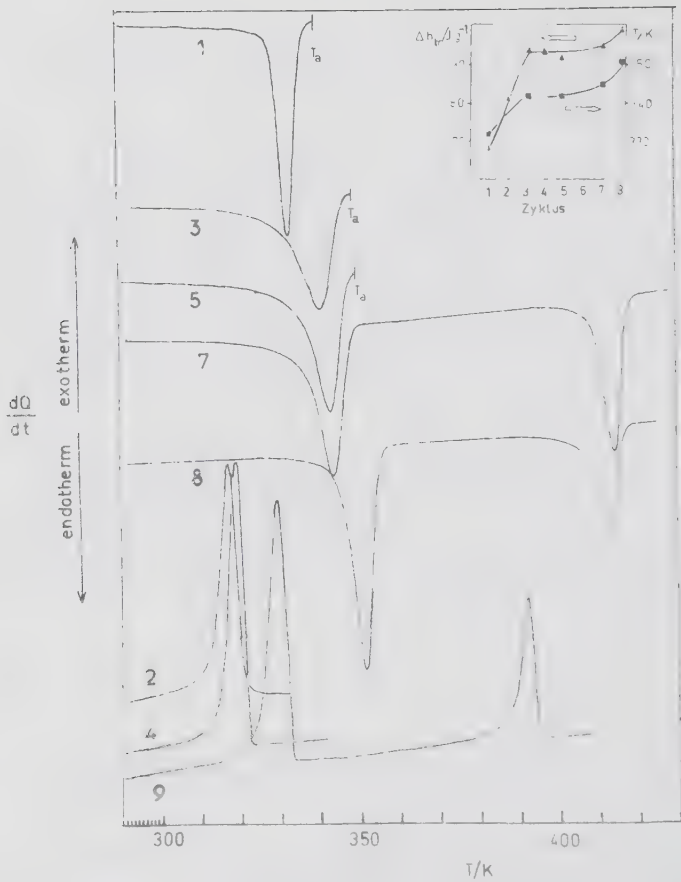


Abb. 4.1 DSC - Kurven von mehrfach bei einer Temperatur T_a nach der Phasenumwandlung getemperten Einkristallen aus dem Regime I.

Kurve 1 zeigt die auf T_a aufgeheizten Kristalle, Kurve 2 den Abkühlvorgang, Kurve 3 das erneute Aufheizen etc.

Heizrate und Kühlrate jeweils 20 deg/min. In der rechten oberen Bildecke sind die Änderung von Phasenumwandlungsenthalpie und -temperatur als Funktion der Heizzyklen aufgetragen.

Temperzeit : 10 sec.

punkt auftretende Phasenumwandlung die thermische Vorgeschichte der Kristalle löscht.

4.1 Temperung von Kristallen aus dem Regime II

4.1.1 Änderung der Morphologie

Eine Suspension von 1,4 - PTBD - Kristallen wurde auf Deckgläschen gespreitet, auf die zuvor ein Kohlefilm aufgedampft worden war. Diese Gläschen wurden in einer Stickstoffatmosphäre für jeweils 15 min auf einem Heizblock getempert. Nach dem Abkühlen wurden die getemperten Kristalle mit Latexteichen besprüht und zur Kontrastierung mit Platin/Kohle schrägbedampft. Aus der Länge des Schattens an den Kristallrändern kann die Dicke der Kristalle bestimmt werden, wenn der Bedampfungswinkel und die Richtung des Dampfstrahls bekannt sind. Diese Richtung zeigen die Schatten der kugelförmigen Latexteilchen an. Abb. 4.2 zeigt ein typisches EM - Bild eines Kristalls aus dem Regime II, der oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur getempert wurde.

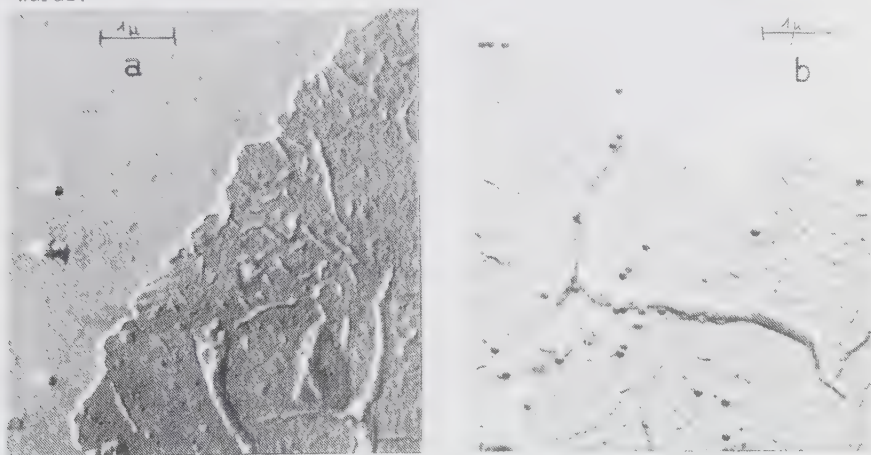


Abb. 4.2 EM - Aufnahmen getemperter 1,4 - PTBD - Kristalle aus dem Regime II.

a) $T_c = 50,5^\circ\text{C}$, $T_a = 100^\circ\text{C}$ b) $T_c = 50,5^\circ\text{C}$, $T_a = 120^\circ\text{C}$

Für einen Kristall, dessen röntgenographisch bestimmte Langperiode 25,3 nm beträgt, wurde aus der Schattenlänge die Dicke 28 ± 3 nm bestimmt.

Nach dem obigen Verfahren wurden Kristalle aus dem Regime II präpariert, bei Temperaturen zwischen 70 °C und 130 °C getempert und im Elektronenmikroskop betrachtet. Es konnte keine Änderung der Schattenlänge und damit der Kristalldicke im Rahmen eines Meßfehlers von ± 3 nm festgestellt werden. Außerdem wurden keine Löcher in den Kristallen oder "Bilderrahmenkristalle" (47) beobachtet, die resultieren sollten, wenn ein Dickenwachstum der Lamellen eintritt.

Die Röntgenkleinwinkelstreuungsdiagramme an Einkristallcakes zeigen keine Änderung der Lage der Reflexe bei Proben, die unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur getempert wurden. Wurde über der Phasenumwandlungstemperatur getempert, so traten keine Reflexe mehr auf. Dies stimmt mit in der Literatur berichteten Beobachtungen überein (32,34).

Wegen ihrer Größe können Kristalle aus dem Regime II auch lichtmikroskopisch untersucht werden. Um Dickenänderungen beim Aufheizen festzustellen, eignet sich ein Interferenzmikroskop mit Heiztisch⁽⁴⁸⁾. Da ein solches Instrument nicht zur Verfügung stand, wurde folgende experimentelle Anordnung gewählt:

1,4 - PTBD - Kristalle wurden in Suspension auf einer SiO - Schicht gespreitet, die auf ein Deckgläschen aufgedampft worden war. Ein auf-fallender Lichtstrahl wird dann durch Reflexion an der SiO - Schicht und der Grenzfläche SiO - Glas geteilt. Ein Polymerkristall in diesem Strahlengang erzeugt eine Phasendifferenz, die sich als Intensitätsunterschied ausdrückt. In Wachstumsspiralen fixierte Lamellenpakete zeigen Interferenzringe, die Punkte gleicher Höhe verbinden. Einfache Lamellen sind gleichmäßig gefärbt. Der Abstand zwischen den Interferenzstreifen ist ein Maß für den Dickenunterschied.

Die hohe Beweglichkeit der Ketten im Kristall bei der Phasenumwandlung wird aus dem bei 78 °C aufgenommenen Bild in Abb. 4.3 deutlich. Zuvor getrennte Interferenzlinienmuster zweier versetzt aufeinanderliegender Lamellenstapel in der linken oberen Bildecke verschmelzen bei der Phasenumwandlung zu einem Interferenzstreifenmuster. Dies kann als Verschwinden einer zuvor vorhandenen Luftschicht zwischen den Lamellenstapeln gedeutet werden. Die Kristalle werden gesintert. Über der Phasenumwandlung und kurz unterhalb des Schmelzpunkts getemperte Kristalle zeigen infolge der reversiblen Phasenumbildung verwackelte



10 μ m

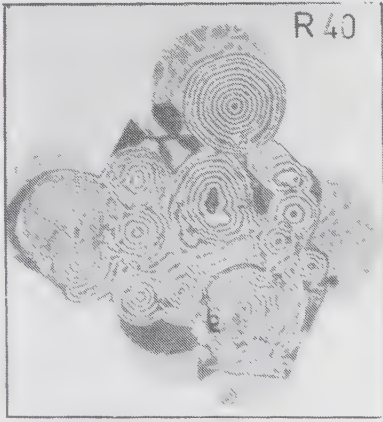


Abb. 4.3 1,4 - PTBD - Einkristalle auf einer SiO-Schicht, mit monochromatischem Auflicht betrachtet. ($\lambda=589$ nm). Die Kristalle wurden mit 5 deg/min auf 110°C aufgeheizt und dann abgekühlt.

20: bei 20°C, 78: bei 78°C, 110: bei 110°C, R40: von 110°C abgekühlt, bei 40°C, R20: dto. bei 20°C.

Interferenzstreifen. Beim Aufheizen ändern sich die Zahl und die Abstände der Interferenzstreifen nicht. Dies kann als Hinweis gewertet werden, daß beim Tempern dieser Kristalle kein Dickenwachstum auftritt.

4.1.3. Änderungen von Enthalpien und Umwandlungspunkten

Phasenumwandlungstemperaturen und Schmelzpunkte zeigen bei der Temperung von 80 °C bis 110 °C keine merkliche Änderung. Bei Temperung über 110 °C nehmen die Enthalpien sowie der Schmelzpunkt ab.

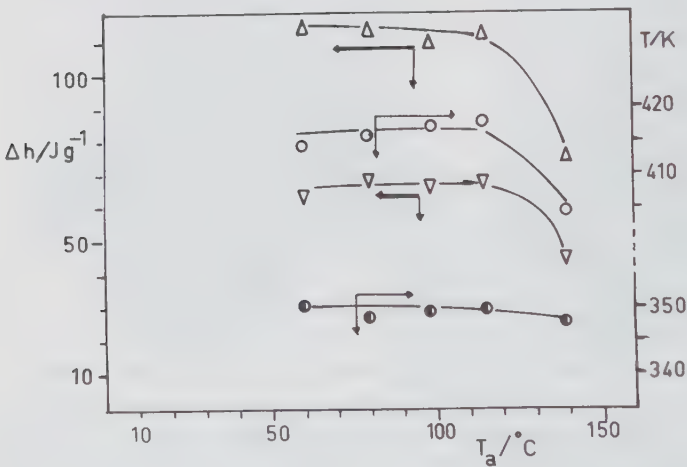


Abb. 4.4 Enthalpien und Umwandlungspunkte von 1,4 - PTBD - Kristallen aus dem Regime II als Funktion der Temperatempertemperatur.
▼ Schmelzenthalpie
○ Schmelzpunkt
▲ Phasenumwandlungsenthalpie
● Phasenumwandlungstemperatur.

4.2 Temperung von Kristallen aus dem Regime I

4.2.1 Änderung der Morphologie

Die Abbildung 4.5 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen aus dem Regime I, die über der Phasenumwandlungstemperatur in Siliconöl getempert wurden. Im Gegensatz zu Kristallen aus dem Regime II, bei denen Tempern keine Änderung der Morphologie bewirkte, wurde hier das Auftreten von Löchern in den Kristallen beobachtet. Diese Löcher, die an den Kristallrändern besonders häufig sind, deuten auf einen Dickenwachstumsprozeß hin, der mit der Phasenumwandlung verknüpft ist. Beim Tempern unterhalb der Phasenumwandlung traten keine Löcher auf.

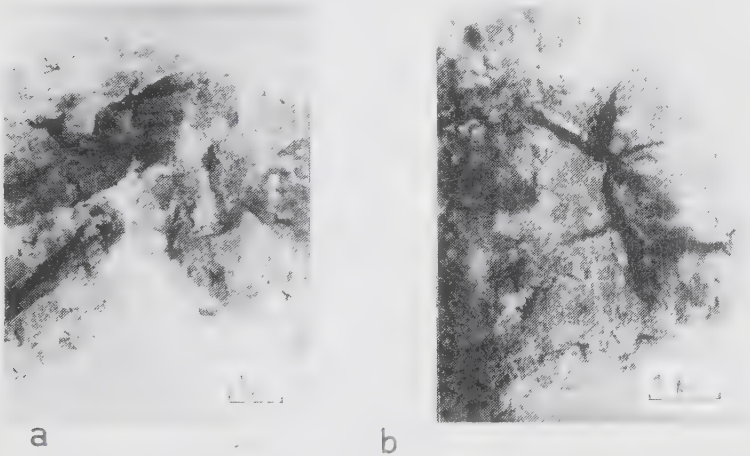


Abb. 4.5 Über der Phasenumwandlung in Siliconöl getemperte 1,4 - PTBD - Einkristalle aus dem Regime I.

a) $T_C = 25^\circ\text{C}$, $T_a = 90^\circ\text{C}$ b) $T_C = 25^\circ\text{C}$, $T_a = 100^\circ\text{C}$

Kristalle aus dem Regime I wurden nach dem in Abschnitt 4.1.1 angegebenen Verfahren auf Kohlefilm gespreitet, über der Phasenumwandlungstemperatur bei Temperaturen von 60°C bis 130°C getempert, nach dem Abschrecken mit Latexteilchen besprüht und dann zur Kontrastierung für die elektronenmikroskopische Betrachtung mit einem Platin / Koh-

le - Dampfstrahl schrägbedampft. Die Kristalldicken, die mit einer Genauigkeit von ± 4 nm bestimmt werden konnten, waren keine Funktion der Tempertemperatur.

Es war auch nicht möglich, mittels Röntgenkleinwinkelstreuung eine Änderung der Langperiode durch Tempern nachzuweisen. Bei Proben, die als Kristallsuspension in Siliconöl über der Phasenumwandlungstemperatur getempert wurden und nach der Sedimentation der Kristalle zu Einkristallcakes gemessen wurden, zeigten sich keine Reflexe im Kleinwinkelbereich. Auch eine Kontrastierung der Kristalle in der Suspension vor der Sedimentation führte zu keiner Änderung der Streudiagramme.

4.2.2. Änderung der thermischen Eigenschaften

Einkristallcakes wurden in Stickstoffatmosphäre oberhalb der Umwandlungstemperatur getempert, dann abgeschreckt und bei Raumtemperatur mit γ -Strahlung vernetzt. In Abbildung 4.6 sind die Umwandlungs- und Schmelzenthalpien, in Abbildung 4.7 die Umwandlungs- und Schmelztemperaturen dieser Proben bei verschiedenen Tempertemperaturen gegen die Unterkühlung bei der Lösungskristallisation aus n-Heptan aufgetragen. Unabhängig von der ursprünglichen Kristallitdicke zeigen die getemperten Kristalle dieselben Schmelzenthalpien, wie sie ungetemperte, strahlungsvernetzten Kristalle des Regime II aufweisen (vgl. Abb. 3.14). Die Umwandlungsenthalpien in Abbildung 4.6 sind ebenfalls unabhängig von der zuvor vorhandenen Kristallitdicke und entsprechen den Umwandlungsenthalpien ungetemperten, vernetzten Kristalle aus dem Regime II (s. Abb. 3.14).

Abbildung 4.8 zeigt die Änderung der Umwandlungs- und Schmelzenthalpien getemperten Kristalle aus dem Regime I, die nach dem Tempern und Abschrecken unvernetzt vermessen wurden. Die gemessenen Enthalpien liegen um jeweils 10 J g^{-1} höher als bei vernetzten entsprechenden Kristallen. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der Depression der Enthalpien durch die Erzeugung von Netzpunkten bei der Strahlungsvernetzung, was bereits in Abschnitt 3.6 diskutiert wurde.

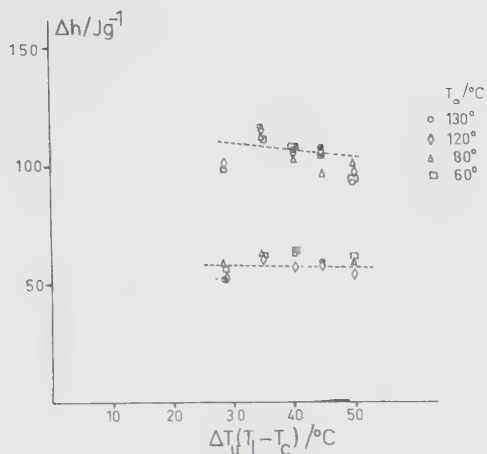


Abb. 4. 6 Phasenumwandlungs - und Schmelzenthalpien getemperter und danach mit 18 Mrd strahlungsvernetzter 1,4 - PTBD - Lösungseinkristalle als Funktion der Unterkühlung bei der Lösungskristallisation.

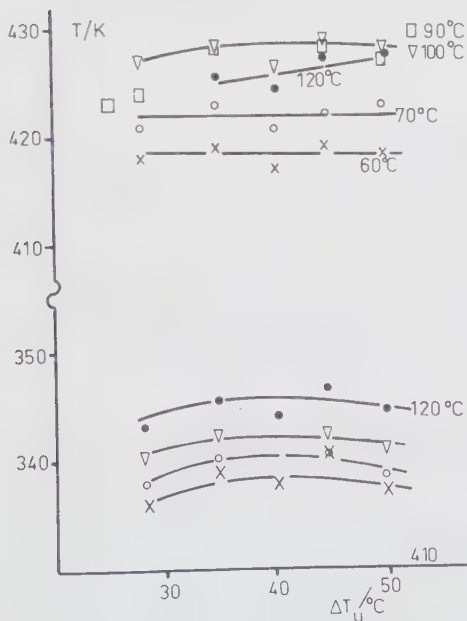


Abb. 4.7 Phasenumwandlungs - Schmelztemperaturen von 1,4 - PTBD - Lösungseinkristallen, die bei verschiedenen Temperaturen T_{is} getempert und dann strahlungsvernetz wurden, als Funktion der Unterkühlung bei der Lösungskristallisation.

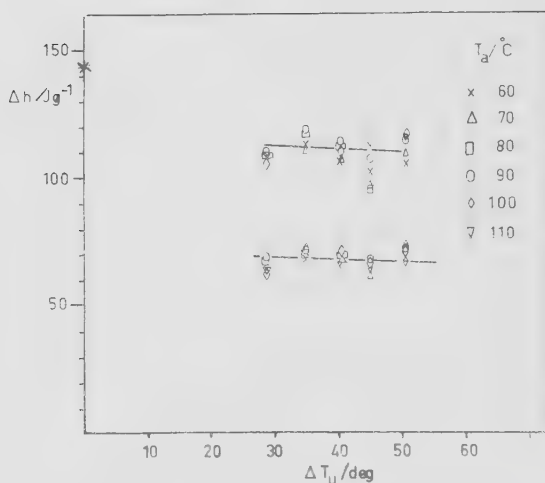


Abb. 4.8 Phasenumwandlungs- und Schmelzenthalpien von 1,4-PTBD-Lösungseinkristallen, die bei verschiedenen Temperaturen T_a getempert wurden, als Funktion der Unterkühlung bei Lösungskristallisation

*: $\Delta h_{tr}^0 = 144 \text{ Jg}^{-1}$

Die in Abbildung 4.7 gezeigten Umwandlungs- und Schmelztemperaturen getemperter und dann vernetzter Kristalle weisen bei einer Erhöhung der Tempertemperatur um jeweils 10 deg einen Anstieg von Umwandlungs- und Schmelztemperatur um jeweils 1 deg auf. Tempern oberhalb 110 °C senkt den Schmelzpunkt, nicht aber die Phasenumwandlungstemperatur. Aus der Thomson Gleichung (Gl. 3.4) lassen sich die Kristallitdicken errechnen. Die Auftragung der Schmelzpunkte gegen die reziproke Kristallitdicke in Abbildung 3.13 folgt der Gleichung $T_m = T_m^0 (1 - 0,56 \cdot 10^{-7} / \ell)$. Der Schmelzpunkt des völlig kristallinen 1,4 - PTBD T_m^0 wurde zu $T_m^0 = 437 \text{ K}$ bestimmt. Für die Berechnung der Kristallitdicke aus einem gemessenen Schmelzpunkt ergibt sich damit die Gleichung 4.2

$$\ell = 2,449 \cdot 10^{-5} (437 - T_m)^{-1} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Die aus den Schmelzpunkten getemperter Kristalle errechneten Kristallitdicken sind in Abbildung 4.9 als Funktion der Tempertemperatur aufgetragen. Es können vier Temperaturbereiche unterschieden werden:

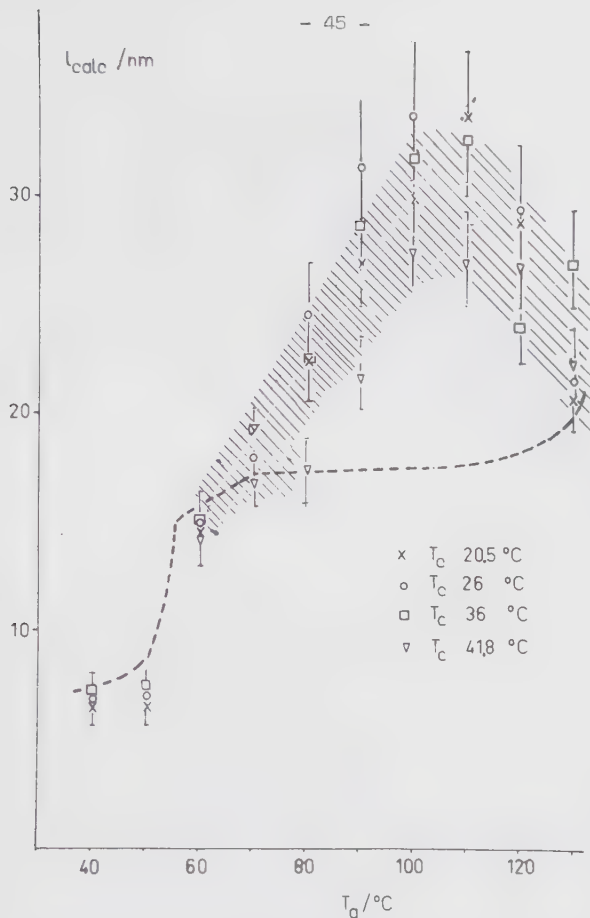


Abb. 4.9 Nach Gl. 4.2 berechnete Kristallitdicken getemperter 1,4-PTBD - Lösungseinkristalle aus dem Regime I als Funktion der Tempertemperatur,
 ---- Daten von Tatsumi et al. (32)

1. Ist die Tempertemperatur T_a kleiner als die Phasenumwandlungstemperatur T_{tr} , so bleibt die Kristallitdicke l unverändert.
2. Bei $T_a = T_{tr}$ tritt ein Sprung in der Dicke auf.
3. Bei $T_{tr} < T_a < 110$ °C steigt die Kristallitdicke.
4. Ab $T_a > 110$ °C sinkt die Dicke.

Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem von Tatsumi et al. berichteten Dickenwachstum von 1,4 - PTBD - Kristallen (32). Aus der Änder-

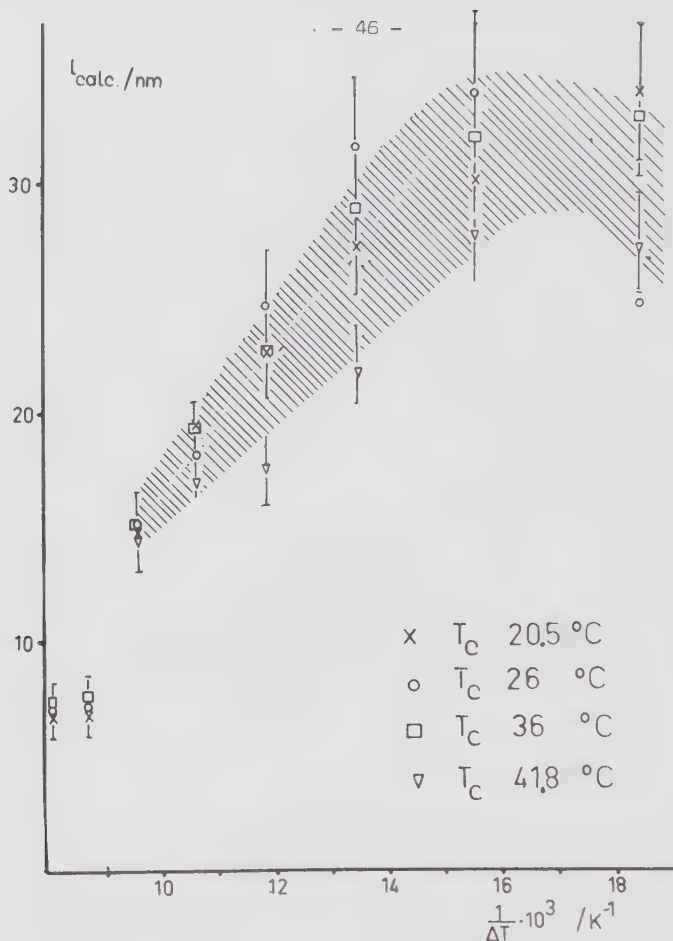


Abb. 4.10 Nach Gl. 4.2 berechnete Kristallitdicken getemperter 1,4-PTBD - Lösungseinkristalle als Funktion der reziproken Unterkühlung $\Delta T = (437 \text{ K} - T_a)$.

ung der Linienbreite der 001 - Reflexe des Röntgenweitwinkeldiagramms beim Tempern schlossen sie, daß sich die Kristallitdicke bei der Phasenumwandlung verdoppelt, dann nur langsam zunimmt und kurz vor dem Schmelzpunkt steil ansteigt. Ihre Werte sind als gestrichelte Kurve in die Abbildung 4.9 eingezeichnet. Das von uns gefundene Dickenwachstumsverhalten unterscheidet sich auch vom üblichen Temperverhalten teilkristalliner Polymerer. Bei Polyethylenekristallen wird ein Dickenwachstum durch Tempern erst kurz unterhalb des Schmelzpunkts beobachtet, die Kristallitdicke nimmt dort in Abhängigkeit von der Tempertemperatur und der Zeit exponentiell zu (50).

Abbildung 4.10 zeigt die nach Gleichung 4.2 berechneten Kristallitdicken als Funktion der reziproken Unterkühlung ΔT , die hier als Differenz der Schmelztemperatur des völlig kristallinen 1,4 - PTBD

$T_m^0 = 437 \text{ K}$ (s. Abb. 3.15) und der Temperatursaturtemperatur T_a genommen wird. Nimmt man an, daß das Dickenwachstum der Kristalle des Regime I beim Tempern durch Keimbildung und Wachstum in der Schmelze der Modifikation I beschrieben werden kann, so sollte die Gleichung 4.3 gültig sein.⁶⁾ Die Kristallitdicke l ist eine Funktion der Unterkühlung T ;

ist die Grenzflächenenergie und Δh_m^0 die Schmelzwärme des völlig kristallinen 1,4 - PTBD in Jcm^{-3} (s. Abb. 3.14).

$$l = \frac{2 T_m^0}{T - T_a - \Delta h_m^0} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Für $T_a = 60 - 100^\circ \text{C}$ wird ein Gebiet erhalten, in dem ein linearer Zusammenhang zwischen der Kristallitdicke l und der reziproken Unterkühlung gegeben ist. Aus den Steigungen der Geraden, die dieses Gebiet einschließen, erhält man als Mittelwert für die Grenzflächenenergie $\sigma_s = (204 \pm 40) \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}$. Dieser Wert ist rund zehnmal größer als die Grenzflächenenergie des Schmelzens von 1,4-PTBD, die in Kap. 3.6 ermittelt wurde. Daraus folgt, daß die Vorstellung, das Dickenwachstum verlaufe nach Art einer Schmelzkristallisation, unvernünftig ist. Es müssen daher andere Dickenwachstumsmechanismen in Betracht gezogen werden.

4.3 Diskussion des Verhaltens von 1,4 - PTBD - Kristallen beim Tempern

Kristalle der Regime I und II zeigen beim Tempern über der Phasenumwandlungstemperatur ein unterschiedliches Verhalten. Die Phasenumwandlung verläuft zwar reversibel, aber die Morphologie ändert sich bei Einkristallen aus dem Regime I irreversibel, wie gezeigt worden ist. In der Abbildung 4.11 wird ein Schema der Änderung der Freien Enthalpie als Folge des Temperns vorgestellt.

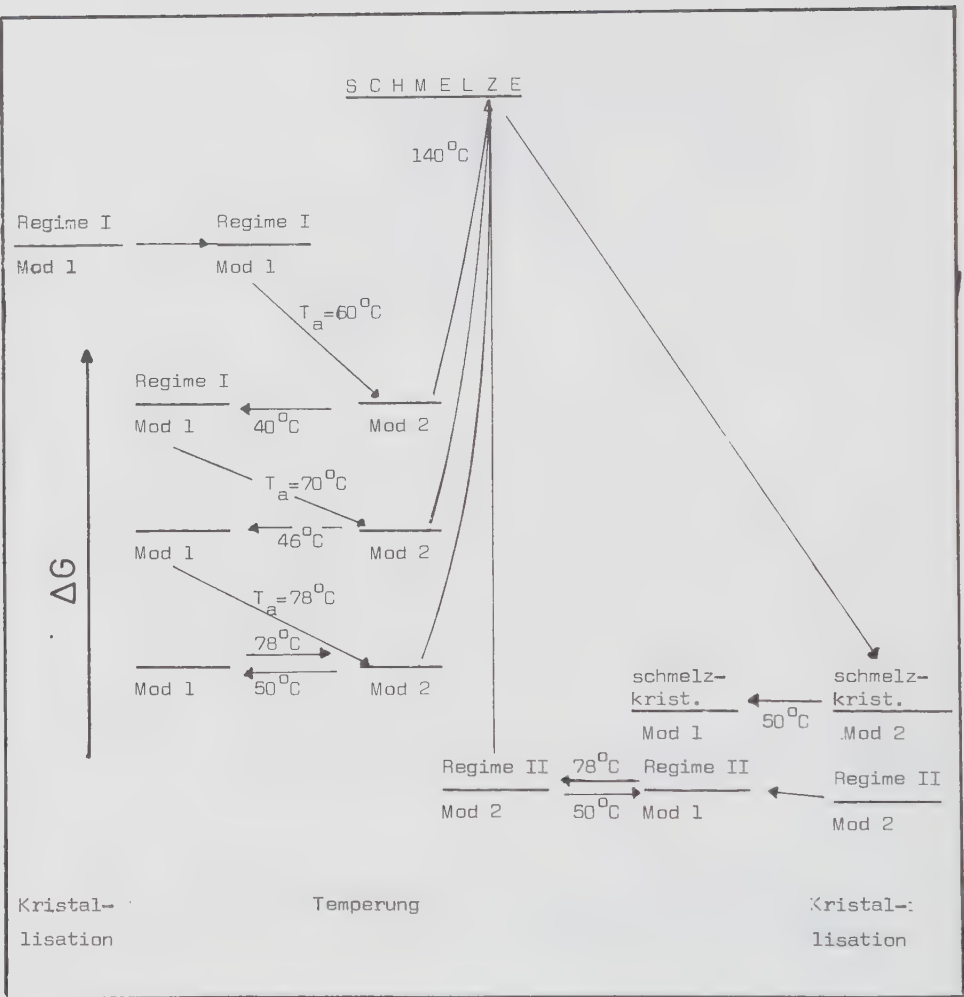


Abb. 4.11 Schematische Darstellung der Änderung der freien Enthalpie von 1,4 - PTBD - Kristallen aus den Regimen I und II beim Tempern.

Die Unterschiede im Verhalten der Kristalle aus beiden Regimen beruhen darauf, daß (wie in Kap. 6 ausführlich dargestellt wird) Keimbildung und Wachstum in verschiedenen Modifikationen erfolgen. Wie auf der rechten Seite des Schemas in Abb. 4.11 ersichtlich, erfolgt die Kristallisation im Regime II in der Hochtemperaturmodifikation, bei Raumtemperatur liegen Kristalle des Regime II in der Form I vor. Tempern bei der Phasenumwandlung führt, wie gezeigt wurde, zu keiner Änderung von Dicke, Phasenumwandlungstemperatur und -enthalpie. Ein getemperter Kristall aus dem Regime II hat deshalb bei Raumtemperatur in der Form I dieselbe freie Energie wie ein ungetemperter.

Auf der linken Seite des Schemas ist das Verhalten von Kristallen aus dem Regime I dargestellt. Hier erfolgt die Kristallisation in der Form I. Bei Durchlaufen der Phasenumwandlung erfolgt hier eine Rekristallisation unter Dickenwachstum, Phasenumwandlungstemperatur und -enthalpie nehmen zu. Deshalb weist auch der getemperte Kristall eine geringere freie Enthalpie auf als der ungetemperte.

Die irreversiblen morphologischen Änderungen beim reversiblen Durchlaufen der Phasenumwandlung beschrieben Tatsumi et al. (32) mit der Modellvorstellung in Abbildung 4.12, die das Ansteigen der Kristallitdicke bei der Phasenumwandlung auf mehr als das Doppelte des ursprünglichen Werts zeigt. Eigene Messungen^{an} Kristallen, die nach dem Verfahren von Tatsumi et al. dargestellt worden waren, ergaben, daß diese Kristalle nach Temperaturverhalten, Langperiode und Morphologie Kristalle aus dem Regime I sind. Für dieses Modell des Dickenwachstums wurde von Tatsumi et al. vor allem als Argument angeführt, daß Torsionspendelversuche an getemperten Einkristallpreßlingen keine Relaxation bei -15°C mehr zeigten; diese Relaxation ist bei ungetemperten Proben sehr stark.

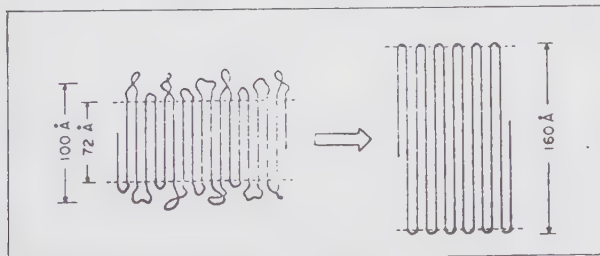


Abb. 4.12 Schematische Darstellung des Dickenwachstumsprozesses von 1,4 - PTBD - Einkristallen durch Strecken des Faltbereichs. Nach Tatsumi et al. (32)

Unseres Erachtens sprechen eine Reihe von Gründen gegen das vorgeschlagene Modell. Die aus den Umwandlungs- und Schmelzenthalpien getemperter Proben bestimmten Kristallinitäten liegen beträchtlich unter der postulierten, weitgehend vollständigen Kristallinität, wie aus Abbildung 4.8 deutlich wird. An mit OsO_4 an der Deckflächen angefärbten Kristallen aus dem Regime I konnten wir röntgenographisch keine Zunahme der Langperiode durch Tempern beobachten; die Schmelz-Phasenumwandlungsenthalpien getemperter Kristalle sind um 40 - 50 % geringer als die ungetemperter Kristalle. Die chemische Umsetzung der Faltbereiche mit 3-CPBA ergibt 3,5, die mit OsO_4 2 zugängliche Doppelbindungen pro Kettenfalten (s. Kap. 3.2). Aus Betrachtungen an Kalottenmodellen können wir schließen, daß für die Bildung einer engen Falte 3 Monomereinheiten notwendig sind. Bei einer Anhäufung loser Kettenfalten in den Deckflächen wie in der Abbildung 4.11 sollten bei einem chemischen Angriff wesentlich mehr Doppelbindungen pro Kettenfalte umgesetzt werden.

In unseren DSC-Untersuchungen an Kristallen aus beiden Regimen fanden wir, daß alle Einkristalle eine Umwandlung 2. Ordnung bei -20°C aufwiesen. Diese Umwandlung 2. Ordnung, die als Glaspunkt T_g angesehen wird, unterhalb derer die Segmentbeweglichkeit in den Kettenfalten eingefroren ist (33), verschwindet bei Kristallen, die über der Phasenumwandlungstemperatur getempert wurden. Aus den interferenzmikroskopischen Untersuchungen in Abschnitt 4.1.1 ergab sich, daß die Kristalle bei der Phasenumwandlung gesintert werden. Dadurch wird die Beweglichkeit der Kettensegmente im amorphen Bereich reduziert. Es ist wahrscheinlich, daß beim Abkühlen der Kristalle von der Temperaturnatur auf Raumtemperatur durch die Phasenumwandlung Spannungen auftreten. Dies könnte dazu führen, daß vor der Phasenumwandlung bei getemperten Kristallen kein Glaspunkt mehr beobachtet wird.

Für das sprunghafte Dickenwachstum bei der Phasenumwandlung, das bei Kristallen aus dem Regime I gefunden wurde, scheint daher ein Dickenwachstumsmechanismus wahrscheinlicher, wie er für das isotherme Dickenwachstum von Polyamiden beim Tempern vorgeschlagen wurde (49). Die dort beobachtete bevorzugte Verdoppelung der Langperiode gab Anlaß zu einer Modellvorstellung, die in Abbildung 4.13 schematisch dargestellt ist. Die Falte a wandert als Fehlstelle durch die Lamelle,

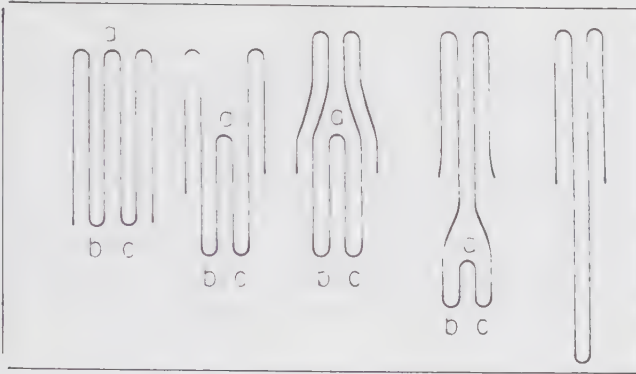


Abb. 4.13 Verdoppelung der Langperiode beim Tempern (schematisch).
Nach Ref. (49)

indem sie die Falten b und c verbraucht, bis sich schließlich die ursprüngliche Langperiode verdoppelt hat.

Für 1,4 - PTBD - Einkristalle aus dem Regime I wurde in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, daß die aus den Schmelzpunkten berechneten Kristallitdicken als Funktion der Tempertemperatur einen Sprung bei der Phasenumwandlungstemperatur aufweisen. Danach steigt die berechnete Kristallitdicke bis zu einer Tempertemperatur von rund 100 °C und nimmt dann ab. Auch bei Kristallen aus dem Regime II wurde gefunden, daß beim Tempern in der Nähe der Schmelztemperatur ein Sinken des Schmelzpunktes resultiert (s. 4.1.2). Das Schmelzverhalten von 1,4 - PTBD - Kristallen ist dadurch gekennzeichnet, daß unvernetzte Kristalle der Regime I und II konstante Schmelzpunkte zeigen, vernetzte Kristalle des Regime I hingegen tiefer schmelzen als unvernetzte, und vernetzte Kristalle des Regime II höher schmelzen als unvernetzte, wie die Abbildung 3.15 zeigt. Für dieses Verhalten können folgende Interpretationen diskutiert werden:

- Die Ursache der unterschiedlichen Schmelzpunkte sind unterschiedliche Grenzflächenenergien. Kristalle aus den Regimen I und II zeigen je nach Regime verschiedene Grenzflächenenergien, welche die verschiedenen Kristallitdicken gemäß der Thomson - Gleichung (Gl.3.4) gerade kompensieren.

Diese Vorstellung widerspricht den bisherigen Ergebnissen. In Kap. 3 ist gezeigt worden, daß sich die Unterschiede der Phasenumwandlungs- und Schmelzenthalpien sowie Phasenumwandlungs- und Schmelztemperaturen zwischen Kristallen der Regime I und II allein auf die unterschiedlichen Kristallitdicken zurückführen lassen. Daher ist auch die Annahme unvernünftig, daß Kristalle des Regime I beim Aufheizen andere Grenzflächenenergien zeigen als solche des Regime II.

- Die Kristalle zerfallen unterhalb des Schmelzpunkts in Domänen, für welche die einfache Thomson - Gleichung nicht mehr gilt.

Diese Vorstellung erklärt zwanglos das Ergebnis, daß alle unvernetzten Kristalle denselben Schmelzpunkt aufwiesen (Abb. 3.10) und daß bei über 110 °C getemperten Proben keine weitere Zunahme, sondern eine Abnahme der Schmelztemperaturen beobachtet wurde (Abb. 4.9 und 4.4). Daß ungetemperte, strahlungsvernetzte Kristalle der Thomson - Gleichung streng gehorchen, wie Abb. 3.15 zeigte, kann darauf zurückgeführt werden, daß die Netzkpunkte sowohl Dickenwachstum als auch Zerfall des Kristalls in Domänen verhindern. Als Grund für die Domänenbildung könnte angesehen werden, daß ein in Domänen zerfallener Kristall nach Gl. 4.1 thermodynamisch stabiler sein kann als ein Faltkristall (46).

5. Die Grenzflächenenergie des Phasenübergangs bei Änderung der Kristalldimensionen

Trägt man die Phasenumwandlungstemperaturen gegen die reziproken Kristallitdicken auf, so resultiert eine Gerade (s. Abb. 3.15). Die Umwandlungstemperaturen gehorchen also der Thomson-Gleichung (Gl.3.4). Die Grenzflächenenergie ist aus der Steigung dieser Geraden nicht unmittelbar abzulesen.

Aus dem Verhalten von 1,4-PTBD-Einkristallen beim Tempern in Kap. 4 folgte, daß Änderungen der Kristalldimensionen bei der Phasenumwandlung auftreten können. Legt man der Phasenumwandlung das in Abb. 5.1

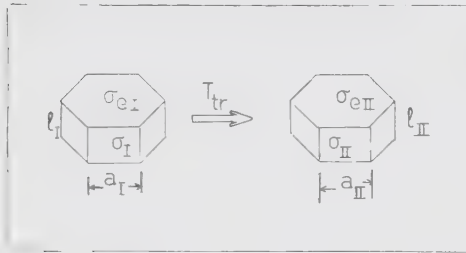


Abb. 5.1 Schematische Darstellung der Änderung der Kristalldimensionen bei der Phasenumwandlung

gezeigte Schema zugrunde, so ergibt sich als freie Energie zur Bildung eines hexagonal prismatischen Kristalls aus einem Molekül in der Tieftemperaturmodifikation nach Gl. 5.1

$$\Delta f_I = 3\sqrt{3} a_I^2 \sigma_{eI} + 6 a_I l_I \sigma_I - v_I f_1 \quad (Gl.5.1)$$

a ist die Kantenlänge, l die Dicke des Kristalls, die Grenzflächenenergie der Deckflächen, die Seitenflächenenergie, v das Kristallvolumen und f die zur Bildung eines kristallinen Volumens erforderliche Energie ohne Berücksichtigung der Oberflächenterme. Für die Bildung eines Volumens v in der Hochtemperaturmodifikation gilt nach Gleichung 5.2 für die freie Bildungsenergie Δf_{II}

$$\Delta f_{II} = 3\sqrt{3} a_{II}^2 \sigma_{eII} + 6 a_{II} l_{II} \sigma_{II} - v_{II} f_2 \quad (Gl.5.2)$$

Bei der Phasenumwandlungstemperatur T_{tr} gilt $f_I = f_{II}$. Wird zugleich durch Multiplikation mit der Lodschmidtschen Zahl N auf molare Größen umgeformt, so erhält man Gleichung 5.3:

$$N \left[\frac{2 v_I}{l_I} \sigma_{eI} - \frac{2 v_{II}}{l_{II}} \sigma_{eII} + 6 a_{I I} l_I \sigma_I - 6 a_{II I I} l_{II} \sigma_{II} \right] = N v_I f_1 - N v_{II} f_2 = \Delta F_{tr} \quad (5.3)$$

ΔF_{tr} ist die molare freie Umwandlungsenergie eines perfekten Kristalls. Wegen der großen lateralen Ausdehnung von Einkristallen ist der Beitrag der Seitenflächenenergien zur Umwandlungsenergie vernachlässigbar, man kann als Näherung $6 a_{I I} l_I \sigma_I = 6 a_{II I I} l_{II} \sigma_{II}$ setzen. Die freie Umwandlungsenergie wird durch die Näherung Gleichung 5.4 ersetzt. T_{tr}^0 ist die Phasenumwandlungstemperatur des perfekten Kristalls, ΔH_{tr}^0 dessen molare Umwandlungsenthalpie.

$$\Delta F_{tr} = \frac{T_{tr}^0 - T}{T_{tr}^0} \Delta H_{tr} = \frac{\Delta T_{tr}}{T_{tr}^0} \Delta H_{tr}^0 \quad (Gl. 5.4)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 5.4 in Gleichung 5.3 wird Gleichung 5.5 erhalten (32):

$$T_{tr} = T_{tr}^0 \left[1 - \frac{2N}{\Delta H_{tr}^0} \left(\frac{v_I}{l_I} \sigma_{eI} - \frac{v_{II}}{l_{II}} \sigma_{eII} \right) \right] \quad (Gl. 5.6)$$

Für die Dichte eines Mols des perfekten Kristalls mit Molekulargewicht M gilt:

$$\rho = M N^{-1} v^{-1} \quad (Gl. 5.6)$$

Da bei der Phasenumwandlung eine Zunahme des Volumens um 9 % erfolgt (24) gilt weiter $\rho_{II} = \rho_I (1,09)^{-1}$ und damit

$$T_{tr} = T_{tr}^0 \left[1 - \frac{2}{\Delta H_{tr}^0 \rho_I} \left(\frac{\sigma_{eI}}{l_I} - \frac{\sigma_{eII,109}}{l_{II}} \right) \right] \quad (Gl. 5.7)$$

ΔH_{tr}^0 ist die Phasenumwandlungsenthalpie des vollständig kristallinen 1,4-PTBD in Jg^{-1} , die Dimension der spezifischen Grenzflächenenergien σ_I und σ_{eII} ist Jcm^{-2} .

Durch Umformen von Gleichung 5.7 läßt sich l_{II} als Funktion von l_I darstellen:

$$l_{II} = \frac{1,09 \cdot \sigma_{eII} \cdot l_I}{\sigma_{eI} - \Delta T_{tr} \Delta H_{tr}^0 \rho_I l_I (2 T_{tr}^0)^{-1}} \quad (Gl. 5.8)$$

l_I , die Kristallitdicke vor der Phasenumwandlung, ist experimentell bestimmbar. Trägt man die reziproke Kristallitdicke gegen die Phasenumwandlungstemperatur auf, so resultiert eine Gerade der Gleichung $T_{tr} = 356 - 1,290 \cdot 10^{-5} \varrho^{-1}$, wie in Abbildung 3.15 zu ersehen ist. Durch Umformen dieser Gleichung erhält man

$$\varrho_I = 1,290 \cdot 10^{-5} (356 - T_{tr})^{-1} = 1,29 \cdot 10^{-5} (\Delta T)^{-1} \quad (Gl. 5.9)$$

Aus Gl. 5.9 und Gl. 5.8 erhält man:

$$\ell_{II} = \frac{\ell_I \cdot \sigma_{II} \cdot 1.09}{\sigma_{EI} - 1.29 \cdot 10^{-5} \Delta h_{tr}^0 \varrho_I (2 T_{tr}^0)^{-1}} \quad (Gl. 5.10)$$

Für diese Gleichung lassen sich zwei Fälle diskutieren.

- 1) $l_{II} = l_I$. Dieser Fall gilt bei den Kristallen aus dem Regime II, für die, wie in Kapitel 4.1 ausgeführt, kein mit der Phasenumwandlung gekoppeltes Kristallitdickenwachstum nachgewiesen werden konnte. Mit $\Delta h_{tr}^0 = 144 \text{ Jg}^{-1}$, $\varrho_I = 1,03 \text{ gcm}^{-3}$ (24) und $T_{tr}^0 = 356 \text{ K}$ und $\sigma_{II} = 19,3 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}$ (s. Kap. 3.6) ergibt sich für die Grenzflächenenergie $\sigma_{EI} = 47 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}$.
- 2) Tritt bei der Phasenumwandlung Kristallitdickenwachstum auf, so gilt für den Fall $l_{II} \rightarrow \infty$

$$\sigma_{EI} = 1,29 \cdot 10^{-5} \Delta h_{tr}^0 \varrho_I (2 T_{tr}^0)^{-1}$$

Mit den obigen Daten wird dann für die Grenzflächenenergie σ_I der Wert $\sigma_I = 27 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}$ erhalten.

Dieser Wert ist sicher fehlerhaft, da bei der Extrapolation $l_{II} \rightarrow \infty$ die Seitenflächenenergien σ_I und σ_{II} nicht vernachlässigt werden dürfen. Dieser Fehler dürfte aber nicht sehr groß sein. Setzt man nämlich $l_{II} = l_I \cdot n$ mit $n = 2, 3, 4$ so erhält man als Grenzflächenenergien

$$\begin{matrix} \sigma_{EI} = 37 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}, & \sigma_{EI} = 34 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2} & \text{und} & \sigma_{EI} = 32 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}. \\ (n=2) & (n=3) & & (n=4) \end{matrix}$$

Auffällig sind die höheren Werte für die Grenzflächenenergien der Kristalle, bei denen mit der Phasenumwandlung kein Kristallitdickenwachstum verbunden ist, wie sich für Kristalle aus dem Regime II ergab. Unterschiedliche Grenzflächenenergien für die Kristalle aus den beiden Regimen widersprechen aber den experimentellen Befunden in Kap. 3, in dem gezeigt werden konnte, daß sich alle Unterschiede der Kristalle auf die unterschiedlichen Kristallitdicken zurückführen lassen. Das hier angegebene Verfahren beschreibt also die Realität nur unvollkommen und eignet sich wohl nur zur Abschätzung des Werts der Grenzflächenenergie σ_{EI} .

6. Deutung des Auftretens zweier Kristallisationsregime als Folge der Keimbildungskinetik.

6.1 Die Keimbildungstheorie

Nach Gibbs setzt sich die freie Kristallisationsenthalpie Δg aus der freien Volumen kristallisationsenthalpie Δg_c ohne Berücksichtigung der Oberflächenterme und einem stets positiven Term $\sum a_i \sigma_i$ zusammen, der die Erzeugung von Oberfläche notwendige Arbeit beschreibt:

$$\Delta g = \Delta g_c + \sum a_i \sigma_i \quad (Gl. 6.1)$$

Kristallisation tritt bei negativen Werten von Δg auf, also unterhalb des Schmelzpunkts. Δg_c ist unterhalb des Schmelzpunkts stets negativ, wegen des positiven Beitrags der Oberflächenenergien bildet sich jedoch, wie aus Abbildung 6.1 ersichtlich, ein Maximum der freien Enthalpie mit zunehmender Keimgröße aus. Die am Maximum vorhandene Keim-

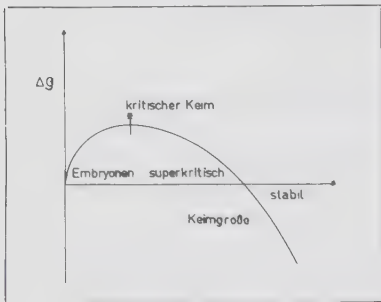


Abb. 6.1 Die freie Keimbildungsenthalpie als Funktion der Keimgröße.

größe heißt "kritische Keimgröße". Die klassische homogene Keimbildungstheorie beruht auf der Vorstellung, daß Fluktuationen in der unterkühlten Phase die durch das positive Maximum von ΔG gebildete Barriere überwinden können. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die Wahrscheinlichkeit P für die Bildung eines Keims bestimmter Größe nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit gegeben als (53):

$$P \sim \exp(-\Delta G/kT)$$

Für die kritische Keimbildungsgeschwindigkeit I^* (Keime/sec) gilt nach Turnbull und Fisher (54)

$$I^* = \frac{NkT}{h} \exp \left(-(\Delta g^* + \Delta g_n) / kT \right) \quad (Gl. 6.2)$$

N, k und h haben die üblichen Bedeutungen, Δg^* ist die zur Bildung eines Keims kritischer Größe notwendige freie Enthalpie, Δg_n die freie Aktivierungsenthalpie für den Stofftransport über eine Phasengrenze. Sie kann durch die WLF - Gleichung ausgedrückt werden (55), T_g ist die Glastemperatur.

$$\Delta g_n = -2070 \left(51,6 - T_g + T \right)^{-1} kT \quad (Gl. 6.3)$$

Bei gegebener Temperatur liegt das Maximum der Keimbildungsgeschwindigkeit bei dem Keim mit der geringsten Keimbildungsenthalpie. Um diese kritische Keimgröße zu erhalten, muß Gleichung 6.1 nach den Dimensionen differenziert werden und das Minimum bestimmt werden.

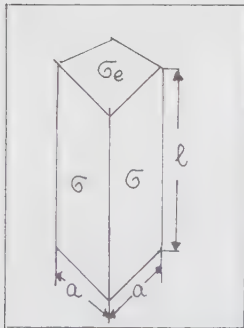


Abb. 6.2 Schematische Darstellung eines Keims

Für einen quadratisch prismatischen Keim nach Abbildung 6.2 erhält man als freie Keimbildungsenthalpie

$$\Delta g_i = -a^2 l \Delta g_f + 4al\sigma + 2a^2\sigma_e \quad (Gl. 6.4)$$

Extremwertbildung ergibt

$$\frac{\partial \Delta g_i}{\partial l} = 0 = -a^2 \Delta g_f + 4a^* \sigma$$

$$\frac{\partial \Delta g_i}{\partial a} = 0 = -2a^* l^* \Delta g_f + 4l^* \sigma + 4a^* \sigma_e$$

$$a^* = 4\sigma / \Delta g_f \quad (Gl. 6.5)$$

$$l^* = 4\sigma_e / \Delta g_f \quad (Gl. 6.6)$$

Die Abbildung 6.3 zeigt den Graph der Gleichung 6.4.

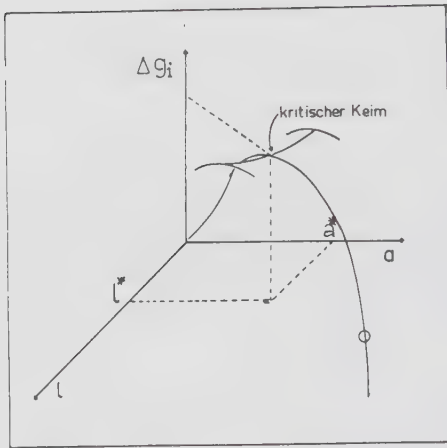


Abb. 6.3 Die Freie Keimbildungsenthalpie ΔG_i eines quadratisch prismatischen Keims als Funktion der Kantenlängen a und l .

Wird die Entropie näherungsweise für nicht zu große Unterkühlungen temperaturunabhängig angenommen, so gilt für die freie Volumenkrystallisationsenthalpie nach Gleichung 6.7

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T \Delta S_f$$

$$T_m = \frac{\Delta h_f}{\Delta S_f}$$

$$\Delta g_f = \Delta h_f \cdot \Delta T / T_m \quad (\text{Gl. 6.7})$$

6.2 Das Wachstum von Polymereinkristallen

Das Wachstum zu einem Molekülkristall mit makroskopischen Dimensionen kann als weitere Anlagerung von Fadenmolekülen unter Kettenfaltung an den durch homogene Keimbildung entstandenen kritischen Primärkeim aufgefaßt werden. Aus Abbildung 6.4 folgt, daß zur Bildung eines Sekundärkeims für die freie Bildungsenthalpie ΔG_i gilt:

$$\Delta G_i = -a l \cdot \Delta g_f + 2 b l \cdot \sigma + 2 a \cdot b \cdot \sigma_e \quad (\text{Gl. 6.8})$$

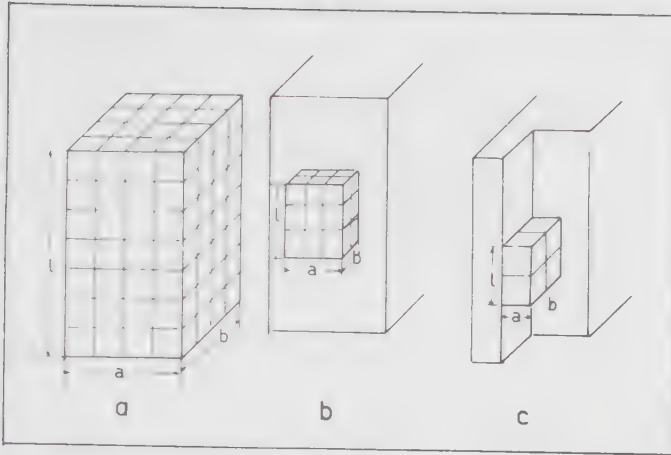


Abb. 6.4 Verschiedene Keime. a) Primärkeim, b) Sekundärkeim, c) Tertiärkeim

Die zugehörigen kritischen Keimgrößen sind:

$$\alpha^* = 2\sigma / \Delta g_f \quad \ell^* = 2\sigma_e / \Delta g_f \quad (\text{Gl. 6.9})$$

Aus den Gleichungen 6.9 und 6.7 erhält man die freie Sekundärkeimbildungsenthalpie ΔG_i^*

$$\Delta G_i^* = 4\sigma\sigma_e \ell_0 \cdot T_m / \Delta h_f \Delta T \quad (\text{Gl. 6.10})$$

Die einfachste Annahme ist nun, daß die in Gleichung 6.9 gegebene Kristallitdicke ℓ^* der Dicke des Faltkristalls bei beendeter Kristallisation entspricht. Die Abbildung 6.5 zeigt die experimentell bestimmten Langperioden von aus Lösung kristallisiertem 1,4 - PTSD als Funktion der reziproken Unterkühlung nach Gleichung 6.9. Die Auftragung der Langperioden anstelle der Kristallitdicken ist zulässig, weil sich die Langperioden additiv aus den Kristallitdicken und einer Konstanten zusammensetzen, wie in Kap. 3.5 gezeigt wurde. Es werden Geraden erhalten, die für sehr große Unterkühlungen endliche Werte zeigen. Gleichung 6.9 beschreibt also die reale Kristallisation nur unvollständig.

Experimentell wird gefunden, daß Polymerkristalle stets über der Kristallisationstemperatur T_c schmelzen (oder im Fall der Lösungskristallisation, sich lösen) und nicht, wie aus Gleichung 6.9 hervorgeht, Kristallisationstemperatur und Schmelzpunkt zusammenfallen. Das heißt aber, daß die makroskopische Dicke des Kristalls um einen

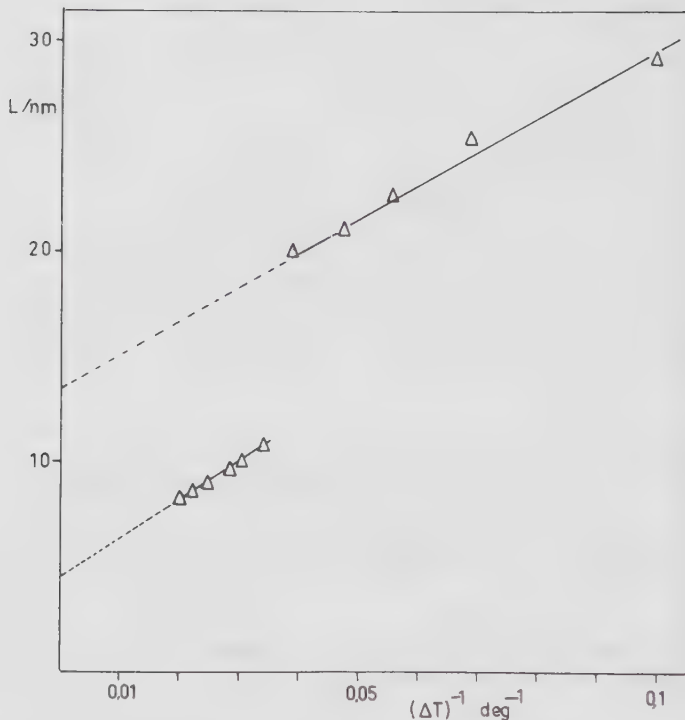


Abb. 6.5 Langperioden von lösungskristallisiertem 1,4-PTBD als Funktion der Unterkühlung $\Delta T = T_l - T_c$

Betrag dl größer sein muß als die Dicke des kritischen Sekundärkeims. l^* .

$$l = l^* + dl \quad (G1.6.11)$$

Um einen Ausdruck für dieses dl zu finden, betrachten Hoffman und Gornick (56) die Anlagerung einer monomolekularen Schicht auf einen Kristall, wie es schematisch in Abbildung 6.6 dargestellt ist.

Die Schichtdicke b_0 und der Kettenabstand a_0 sind als molekulare Parameter vorgegeben, die Dicke l als Funktion der Kristallisationstemperatur ebenfalls. Setzt man $a = a_0 n$, wobei n nur ganzzahlig sein kann, so erhält man für die freie Sekundärkeimbildungsenthalpie nach Gleichung 6.12

$$\Delta g_n = 2 b_0 l \sigma + 2 a_0 n b_0 [2 \sigma_e - l \Delta g_f] \quad (G1.6.12)$$

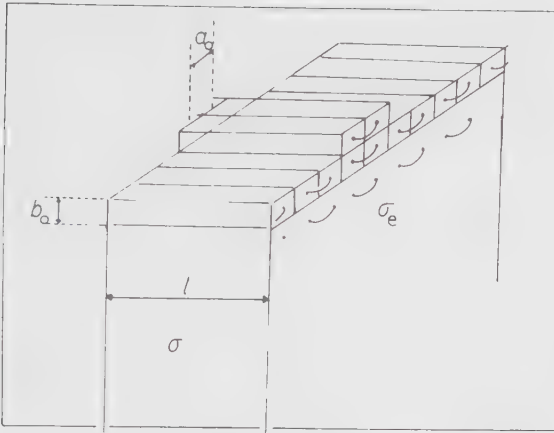


Abb. 6.6 Sekundärkeimbildung an der Oberfläche eines Faltkristalls und Aufwachsen einer molekularen Schicht der Dicke b_0 . a_0 : Kettenabstand. Nach Hoffman et al. (56)

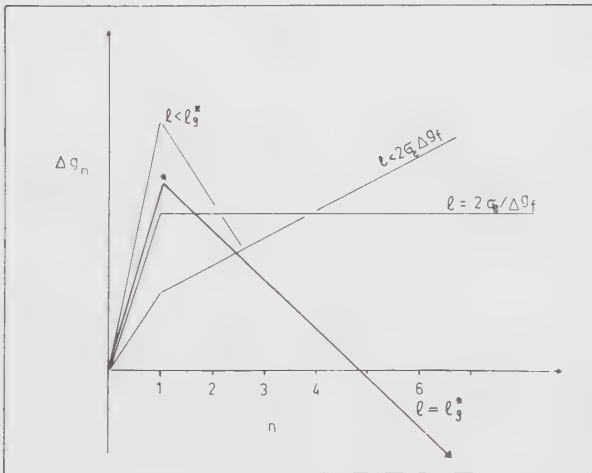


Abb. 6.7 Graph der Gleichung 6.12. Die Änderung der freien Kristallisationsenthalpie g_n mit der Kristallitdicke l als Funktion der Zahl n der auf der Kristalloberfläche angelagerten Ketentraversen, die einen Sekundärkeim bilden.

Je mehr l den Wert $2\sigma_e/\Delta g_f$ übersteigt, desto höher ist der Gewinn an thermodynamischer Stabilität, wenn n zunimmt, wie aus der Abbildung 6.7 deutlich wird. Andererseits wird für hohe Werte von l die Anfangsbarriere sehr hoch. Hoffman et al. bestimmten daher für die Kristallitdicke den Wert $l = l_g^*$, der nicht zum thermodynamisch stabilsten Kristall führt sondern zur größten Wachstumsgeschwindigkeit. Dafür geben sie folgende Gleichung an:

$$l_g^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta g_f} + \frac{kT}{2b\sigma} \left[\frac{4\sigma/a_0 - \Delta g_f}{2\sigma/a_0 - \Delta g_f} \right] \quad (61.6.13)$$

Für die zugehörige Wachstumsgeschwindigkeit I^* des Sekundärkeims gilt nach Hoffman et al. (56):

$$I^* = \frac{NkT}{h} \exp \left[- \frac{4\sigma\sigma_e b_0 T_e^0}{\Delta h_f c_c \cdot \Delta T} - \frac{1}{kT} + \frac{\Delta g_f}{kT} \right] \quad (61.6.14)$$

T_1^0 ist die Lösungstemperatur des Polymeren, Δg_f die freie Aktivierungsenthalpie für den Stofftransport über eine Phasengrenze.

6.3 Vergleich von Theorie und Experiment

Zur Berechnung der Kristallitdicken wird in Gleichung 6.13 die freie Kristallisationsenthalpie Δg_f durch die Näherung $\Delta g_f = \Delta h_f (\Delta T)/T_1^0$ ersetzt, T_1^0 ist die Lösungstemperatur von 1,4-PTBD in n-Heptan, ΔT die zugehörige Unterkühlung. Die Seitenflächenenergie wird nach einem empirischen Ansatz bestimmt (44):

$$\sigma = 0,106 \Delta h_f \cdot b_0 \quad (61.6.15)$$

b_0 ist die Schichtdicke der molekularen Schicht in Abbildung 6.6, Δh_f ist die Umwandlungs- bzw. Schmelzenthalpie des völlig kristallinen 1,4-PTBD in J cm^{-3} . Für Δg_f in Gleichung 6.14 wird Gleichung 6.3 eingesetzt. Aus den Gleichungen 6.13 und 6.14 ergeben sich so die Gleichungen 6.16 und 6.17:

$$l_g^* = \frac{2\sigma_e T_e^0}{\Delta h_f (T_e^0 - T_c)} + \frac{kT_c}{2b\sigma} \frac{4\sigma/a_0 - \frac{\Delta h_f (T_e^0 - T_c)}{T_e^0}}{2\sigma/a_0 - \frac{\Delta h_f (T_e^0 - T_c)}{T_e^0}} \quad (61.6.16)$$

$$I^* = \frac{NkT}{h} \exp \left[- \frac{4\sigma\sigma_e b_0 T_e^0}{\Delta h_f (T_e^0 - T_c)} \cdot \frac{1}{kT} + \frac{-2070}{(51,6 - T_g + T_c)} \right] \quad (61.6.17)$$

Tabelle 6.1 Eingabedaten und Meßwerte für die Berechnung der Kristallitdicken und Wachstumsgeschwindigkeiten von 1,4 - PTBD - Einkristallen nach den Gleichungen 6.16 und 6.17 für Kristallisation und Wachstum in der Tief- und Hochtemperaturmodifikation.

		Eingabedaten	Meßwerte
Δh_{tr}^0	(Mod I)	144 Jg^{-1}	144 Jg^{-1} (s. Kap.3)
Δh_m^0	(Mod II)	69 "	69 " (")
G	(Mod I)	$7 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}$	-- (s. Gl.6.16)
G	(Mod II)	$3,62 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}$	-- (")
G_e	(Mod I)	$4 \cdot 10^{-6} \text{ Jcm}^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}$
G_e	(Mod II)	$2 \cdot 10^{-6} \text{ "}$	$19 \cdot 10^{-7} \text{ "}$
a_0	(Mod I)	0,46 nm	0,46 nm (24)
a_0	(Mod II)	0,495 nm	0,495 nm (24)
$b_0 = \frac{3}{2} a_0$			
T_1^0	= 344 K (s. Kap. 2)		T_g = 250 K (s. Kap. 4.3)

Der Vergleich der berechneten Kristallidicken mit den experimentell bestimmten aus Kap. 3 soll die Frage klären helfen, in welcher Modifikation Keimbildung und -wachstum von 1,4 - PTBD - Einkristallen bei der isothermen Kristallisation aus n - Heptan stattfinden.

Das Auftreten von zwei Regimen bei der Lösungskristallisation und die Bildung von Kristallen mit zwei Phasenumwandlungen, die, wie in Kap. 3.4 gezeigt wurde, zwei verschiedenen Kristallitdicken entsprechen, legen die Vermutung nahe, daß aufgrund der reversiblen Phasenumwandlung Keimbildung und -wachstum von 1,4-PTBD-Kristallen je nach Temperaturbereich in der Tief - oder Hochtemperaturmodifikation stattfinden können. Diese Vorstellung wird weiter gestützt durch unsere Beobachtung, daß Suspensionen von Kristallen aus dem Regime II in n-Heptan beim Abkühlen von der Kristallisationstemperatur T_c auf

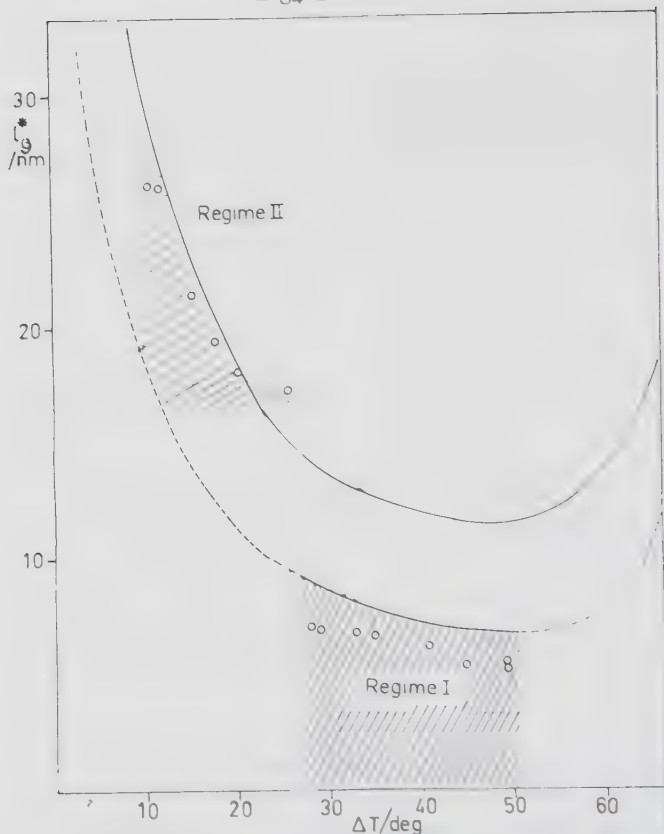


Abb. 6.8 Nach Gleichung 6.8 berechnete Kristallitdicken von 1,4-PTBD-Kristallen als Funktion der Unterkühlung bei der Kristallisation aus *n* - Heptan. Obere Kurve: Keimbildung in der Hochtemperaturform, untere Kurve: Keimbildung in der Tieftemperaturform. Eingabedaten s. Tab. 6.1
○ : experimentelle Werte (s. Abb.3.2 und Gl. 3.5)

Raumtemperatur im DSC - Gerät einen exothermen Peak mit Maximum bei 46°C zeigten, der einer Phasenumwandlung entspricht.

Abbildung 6.8 zeigt nach Gl. 6.16 berechnete Kristallitdicken von 1,4-PTBD-Kristallen als Funktion der Unterkühlung bei der Lösungskristallisation. Die Berechnung der beiden Kurven für die Keimbildung in der Hoch- und Tieftemperaturform erfolgte mit dem Datensatz in Tabelle 6.1. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Kristallitdicken ist recht gut. Dies bekräftigt die Vorstellung,

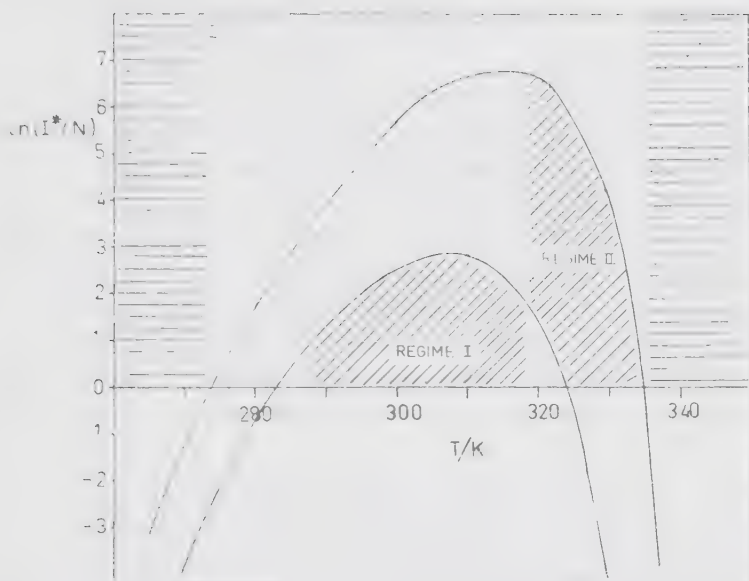


Abb. 6.9 Nach Gl. 6.17 berechnete Sekundärkeimwachstumsgeschwindigkeiten für 1,4-PTBD - Kristalle als Funktion der Kristallisationstemperatur. Eingabedaten s. Tab. 6.1. Die obere Kurve ist für die Hochtemperatur - , die untere Kurve für die Tieftemperaturmodifikation berechnet.

daß die Kristalle aus dem Regime I in der Tieftemperaturmodifikation wachsen und die Kristalle aus dem Regime II in der Hochtemperaturmodifikation. Der Sprung der Kristallitdicken zwischen beiden Regimen rührt daher, daß Keime der Modifikation II im Temperaturbereich des Regime I nicht stabil sind und umgekehrt.

Aus den Sekundärkeimwachstumsgeschwindigkeiten als Funktion der Kristallisationstemperatur in der Abbildung 6.9 wird deutlich, daß Kristallwachstum in der Hochtemperaturform stets mit größerer Geschwindigkeit verlaufen sollte als in der Tieftemperaturmodifikation. Das Maximum der Kurve für die Modifikation II liegt einer Kristallisationstemperatur von ca. 45°C , dies entspricht der Unterkühlung 26 deg und einer Kristallitdicke von 15,7 nm nach Abb. 6.8.

Marchetti et al. (34) kristallisierten 1,4 - PTBD nach der self-seeding-Methode aus n - Heptan (vgl. Kap. 2). Für Kristallisationstemperaturen unter 45°C fanden sie keinen Zusammenhang zwischen Langperiode und Kristallisationstemperatur sondern erhielten Kristalle mit konstanter Langperiode von ca. 20 nm, wie Abb. 3.2 zeigt. Läßt man - wie es bei der Kristallisation nach der self - seeding - Technik der Fall ist - eine Lösung von 1,4 - PTBD in n-Heptan in endlicher Zeit abkühlen, so sollten die am schnellsten wachsenden Kristalle erhalten werden. Dies sind nach Abb. 6.9 die bei 45°C in der Hochtemperaturmodifikation wachsenden Kristalle der Kristallitdicke $l = 15,7 \text{ nm}$ und der Langperiode $L = (1+3,2) \text{ nm} = 18,9 \text{ nm}$ (s.3.5). Die gute Übereinstimmung zwischen vorausgesagter und von Marchetti et al. bestimmter Langperiode zeigt sowohl die Gültigkeit der theoretischen Beschreibung der Kristallisation des 1,4 - PTBD als auch, daß diese Autoren bei der Kristallisation in diesem Temperaturbereich Artefakte erhielten.

Bei der isothermen Kristallisation im Regime I treten in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration Kristalle auf, die zwei Phasenumwandlungen zeigen (s. 3.4). Dies kann als Bildung eines Temperaturgradienten bei hohen Konzentrationen aufgefaßt werden, in dem stets die am schnellsten wachsende Kristallsorte gebildet wird. Aus der Phasenumwandlungs - und Schmelztemperaturen strahlungsvernetzter Kristalle, die zwei Phasenumwandlungen aufweisen, errechnet sich eine Langperiode von ca. 20 nm für die Komponente mit höherer Kristallitdicke, was mit der Dicke der am schnellsten wachsenden Kristalle nach Abb. 6.9 gut übereinstimmt. Bei niedrigen Polymerkonzentrationen sollte hingegen die Abkühlung auf die Kristallisationstemperatur T_c so schnell erfolgen, daß kein Temperaturgradient mehr auftritt, und somit auch Kristallisation der Kristalle maximaler Wachstumsgeschwindigkeit bei 45°C nicht mehr beobachtet werden kann, wie die experimentellen Befunde in Abb. 3.9 zeigen.

Bei der Kristallisation an der Grenze der Regime I und II wurden hingegen Kristalle, die nur eine Phasenumwandlung zeigen, nur bei Erhöhung der Konzentration erhalten. Es kann hier angenommen werden, daß die Keime beider Modifikationen in diesem Temperaturbereich vergleichbar stabil sind. Eine Erhöhung der Konzentration führt wegen des stärkeren Temperaturgradienten zur bevorzugten Bildung der Kristallsorte mit maximaler Wachstumsgeschwindigkeit.

7. Modellversuche zum chemischen Abbau von 1,4 - PTBD - Kristallen mit Cycloocten als Modell der Kettenfalte

Der chemische Abbau der amorphen Faltbereiche stellt eine wertvolle Methode des Studiums der Struktur der Kettenfaltung dar. Zugleich bietet er als einzige Methode die Möglichkeit zur Synthese telecheller 1,4 - PTBDs mit reiner trans - Struktur, die interessante Modellsubstanzen für die Synthese von Blockcopolymeren darstellen.

In Modellreaktionen an Cycloocten sollten zunächst Bedingungen der Öffnung der Doppelbindung und die mögliche Produktverteilung getestet werden. Besondere Bedeutung bei diesen Methoden der Doppelbindungsspaltung kommt dabei der Metathese mit α,ω -bifunktionellen Alkenen zu.

7.1 Oxidation von Cycloocten mit Kaliumpermanganat

Kaliumpermanganat oxidiert unter geeigneten Bedingungen Olefine zu den entsprechenden cis - Diolen (57), die mit Perjodsäure oder Bleitetraacetat gespalten werden können.

Der Totalabbau von Butadieneinheiten in Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisaten mit KMnO_4 in Nitrobenzol wird als analytische Methode zur Bestimmung des Gehalts an solchen Einheiten im Copolymeren vorgeschlagen (58).

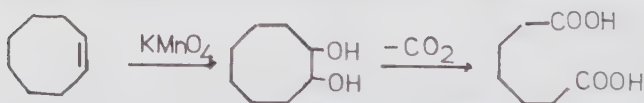
Wir prüften die Anwendbarkeit dieser Oxidationsreaktion auf den Abbau von 1,4 - PTBD - Einkristallen und wählten als Modellsubstanz Cycloocten. Als Versuchsbedingungen wurden solche gewählt, bei denen sich 1,4 - PTBD - Kristalle nicht lösen sollten.

Tabelle 7.1 zeigt die Ergebnisse der Reaktionen von Cycloocten mit KMnO_4 unter verschiedenen Bedingungen. Aus den Daten wird deutlich, daß die Reaktion in keinem Fall vollständig ablief, sondern maximal ein Umsatz von 57 % (bezogen auf eingesetztes Cycloocten) erreicht wurde. Dies stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur für ähnliche Systeme überein (59). Außerdem treten fast stets Produktgemische auf. So wird in Nr. 61 Octandisäure erhalten, in Nr. 60 ein Gemisch von Cyclooctandiol und Pimelinsäure und in Nr. 65 Pimelinsäure als einziges Produkt. Für diese Produktverteilung kann der Weg in Gleich-

Tab 7.1 Oxidation von Cycloocten mit KMnO_4

Nr.	Cycloocten (m Mol)	KMnO_4 (mMol)	Medium	pH	Umsatz* (%)	Temp. (°C)	Smp der Produkte
60	50	55	wässr. KOH	12	54,6	6	77 112
61	50	55	Aceton		53	6	144
62	50	55	Aceton		12,5	25	-
63	50	55	Aceton		52	6	144
64	50	55	wässr. KOH	11,5	35	6	129 139
65	50	55	wässr. KOH	13,5	-	6	-
66	50	110	wässr. KOH	12,5	57	6	110

* bezogen auf eingesetztes Cycloocten



G1. 7.1 Oxidation von Cycloocten mit KMnO_4

chung 7.1 angenommen werden. Die Produkte wurden durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Elementaranalyse und IR - Spektrum charakterisiert. Die Produkte in Nr. 63 konnten nicht identifiziert werden.

Die Reaktion bleibt nicht auf der Stufe des Diols stehen, sondern führt offenbar unter Oxidation des Diols zu Ringspaltung und Decarboxylierung. Aus dem geringen Umsatz und den erhaltenen Produkten kann man schließen, daß die Oxidation des Diols leichter erfolgt als die Oxidation der C-C-Doppelbindung. Aus den genannten Gründen stellt daher die Oxidation mit KMnO_4 keine für unsere Intentionen geeignete Abbaumethode dar.

2. heterogene, bei denen das Übergangsmetall auf einen Träger mit großer Oberfläche wie Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Aluminiumsilicat o. ä. aufgebracht ist (61).

Überwiegend werden die schweren Elemente der 5. bis 7. Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt, besonders Wolfram, Molybdän und Rhenium, wobei Wolfram in den homogenen Katalysatorsystemen die höchste Aktivität aufweist.

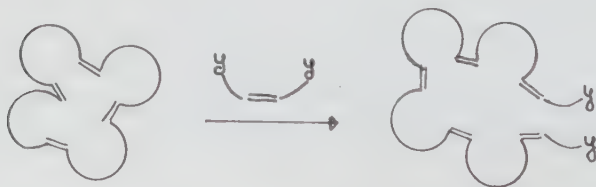
In Laborversuchen werden gewöhnlich ausschließlich homogene Katalysatorsysteme verwandt. Der erste hochaktive homogene Katalysator wurde von Calderon et al. hergestellt (62). Er bestand aus WCl_6 / Ethanol / Ethylaluminiumdichlorid.

Verschiedene Nebenreaktionen wie Doppelbindungsverschiebung, Friedel-Crafts-Alkylierung aromatischer Lösungsmittel oder gewöhnliche Ziegler-Natta-Polymerisation wurden beobachtet. Es ist jedoch in der Regel möglich, Nebenreaktionen durch Auswahl geeigneter Katalysatorsysteme nahezu vollständig zu unterdrücken.

Als Substrate kommen zunächst alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Frage, substituierte Doppelbindungen reagieren jedoch merklich langsamer. Konjugierte Doppelbindungen, Acetylene und Allene wirken als Inhibitoren. Weitere Katalysatorgifte sind alle Protonen- und Elektronendonoren. Derartige Verbindungen wie Alkohole, Amine etc. werden häufig zur gezielten Steuerung der Katalysatoraktivität eingesetzt (63).

7.2.1.1 Metathese von Olefinen mit funktionellen Gruppen

Die Kometathese von α,ω -bifunktionellen Olefinen mit cyclischen Alkenen bietet die Möglichkeit zur Synthese von Oligomeren mit funktionellen Endgruppen (s. Gl. 7.4). Für technische Zwecke sind



Verbindungen mit Hydroxyl - oder Carboxylendgruppen von besonderem Interesse. Sauerstoffhaltige, protonenaktive ungesättigte Verbindungen wirken jedoch in größerer Menge als starke Katalysatorgifte. Es wird aber berichtet, daß sie in geringen Mengen z. B. als Molekulargewichtsregler, in Form ihrer Salze bei der Metathese von Cycloolefinen Verwendung fanden (64).

Ester reagieren unter bestimmten Bedingungen. Höcker et al. (65) berichten über die Kometathese von Cycloocten mit Fumarsäurediethylester mit dem Katalysatorsystem $WCl_6 / EtAlCl_2$. Die Lewis - Basizität des Esters war allerdings durch eine stöchiometrische Menge an Aluminiumalkylchlorid kompensiert worden. Van Dam et al. (66) fanden in dem System $WCl_6 / Sn(CH_3)_4$ einen Katalysator, der die Metathese von Fettsäure - und Ölsäureestern ermöglichte. Guilmet (67) untersuchte die Kometathese von Fumarsäurediethylester, trans-Dihydromucosäurediethylester und 1,6-Dihydropyranhex-3-en mit 1,5 - Cyclooctadien. Es trat keine Transalkylierungsreaktion auf, das Katalysatorsystem $WCl_6 / Sn(CH_3)_4$ wurde in allen Fällen durch die sauerstoffhaltigen Verbindungen deaktiviert. In jüngster Zeit wurde die Metathese cyclischer Lactone zu Polymeren berichtet (77).

Moleküle mit Halogengruppen sollen die Katalysatoraktivität nur wenig beeinflussen. Einseitig halogenierte Olefine wurden als wirksame Molekulargewichtsregler bei der Polymerisation von Cycloolefinen beschrieben (68). Auch über die Polymerisierbarkeit chlorierter Cycloolefine wie 1 - Chlor - 1,5 - cyclooctadien (69) und Dichlor -9,9 - bicyclo(6.1.0)nonen-4 (70) wurde berichtet. Es gelang auch, teilweise chloriertes (71) oder bromiertes cis - Polybutadien (72) metathetisch abzubauen. Reaktionen mit linearen, symmetrischen Dihalogenalkanen sind bisher in der Literatur nicht erwähnt worden.

7.2.2 Kometathese von Cycloocten mit ungesättigten Dicarbonsäureestern

7.2.2.1 Vorversuche

Für alle folgenden Versuche wurde das Katalysatorsystem Wolframhexachlorid und Di-*i*-butylaluminiumchlorid mit 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol als Kokatalysator im Verhältnis 1: 4-12 : 0,5-1 verwendet. Der Kokatalysator soll sich positiv auf den Umsatz und die Unterdrückung von Nebenreaktionen auswirken (73). Wir sahen bewußt von dem von van Dam und Boelhouwer für die Estermetathese empfohlenen System $WCl_6 / Sn(CH_3)_4$ ab (66), da es sich in einer kürzlich erschienen Arbeit über die Kometathese von 1,5-Cyclooctadien mit Fumarsäurediethylester, trans-3-Hexendisäureethylester und trans-1,6-Dihydropyranhex-3-en als unwirksam beschrieben wurde (67).

Die Ergebnisse der Vorversuche zeigt Tabelle 7.2. Unter Reinststickstoff wurden Monomergemisch, Lösungsmittel und gaschromatographischer Standard vorgelegt. Um Friedel-Crafts-Alkylierungen ausschließen zu können, wurde 1,2 - Dichlorethan als Lösungsmittel gewählt. Die Reaktion wurde durch Injizieren des Katalysators gestartet. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die Dauer betrug 24 h.

In allen Fällen wurden negative Resultate erhalten. Die Änderung des Lösungsmittels oder Reihenfolge der Zugabe der Katalysatorkomponenten blieben ohne Einfluß. Auch die cyclischen Carbonate Vinylcarbonat und 1,5-Dioxep-3-en reagierten nicht. Die Polymerisation von Ansatz 77 führen wir auf die geringe Löslichkeit der freien 3-Hexendicarbonsäure im Reaktionsmedium zurück. Als polymeres Produkt wurde Polyocetenamer erhalten, dessen IR - Spektrum keinen Hinweis auf den Einbau von Säuregruppen gab.

7.2.2.2 Kinetische Untersuchungen zur Kometathese von Cycloocten mit ungesättigten Carbonsäureestern

Um mehr Daten über die Desaktivierung des Katalysatorsystems durch die eingesetzten Ester zu erhalten, wählten wir folgende experimentelle Anordnung: In das System Cycloocten / WCl_6 / DiBAlCl / DtBMP in Dichlorethan wurde nach kurzer Polymerisationszeit das Komonomere

Tab. 7.2 Olefin - Metathese von Cycloocten mit ungesättigten Estern

Nr	Cycloocten (mmol)	Komonomer (mmol) 1)	$\frac{CO}{WCl_6}$ 2)	$\frac{DiEMPH}{WCl_6}$ 3)	$\frac{DiBAlCl}{WCl_6}$ 4)	Medium 5)	Reihenfolge der Katalysatorzugabe	Produkt
77	50	50 HMS	300	0,5	4	DC1Ä		Polymer
78	50	50 FDÄE	150	0,5	12	Toluol		---
79	50	50 BDA	200	0,5	12	Toluol		---
80	50	50 FDÄE	200	0,5	12	DC1Ä	1) DiBAlCl 2) WCl_6	---
90	50	50 FDÄE	200	0,5	12	DC1Ä		---
91	50	50 BDA	210	0,5	12	DC1Ä	1) WCl_6 2) DiBAlCl	---
92	50	50 BDA	210	0,5	12	DC1Ä	1) DiBAlCl 2) WCl_6	---
93	50	50 BDA	210	0,5	12	DC1Ä		---
94	50	50 HMSE	200	0,7	10	DC1Ä		---
99	50	50 DOP	200	1	12	DC1Ä		---
108	50	50 VC	200	1	12	DC1Ä		---

Anmerkungen: 1) HMS: trans-Dihydruconsäure, FDÄE: Fumarsäurediethylester, BDA: Buten-2-diacetat-1,4, HMSE: trans-3-Hexen-disäurediethylester, DOP: 4,7 - Dihydro-1,3-dioxepin, VC: Vinylcarbonat
 2) molares Verhältnis von Cycloocten zu WCl_6 , 3) molares Verhältnis 4) molares Verhältnis
 5) DC1Ä: Dichlorethan

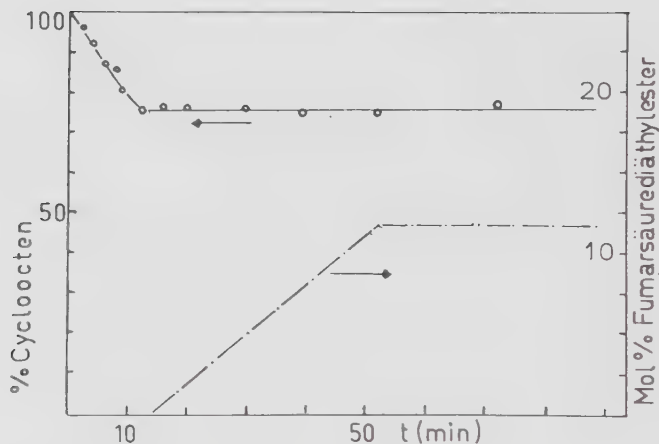


Abb. 7.1 Der Einfluß der Zugabe von Fumarsäurediäthylester (in Mol % bezogen auf Cycloocten) auf die metathetische Umsetzung von Cycloocten bei Raumtemperatur.
Konzentration an Cycloocten 0,7 Mol/l
Cycloocten/ WCl_6 /DiBALCl/DtBMP 200:1:12:1

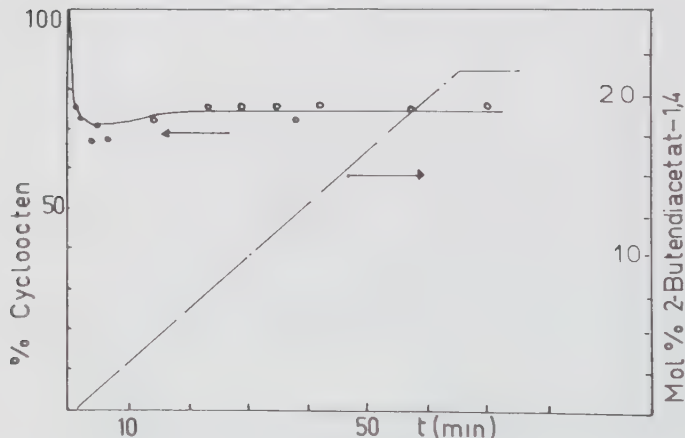


Abb. 7.2 Der Einfluß der Zugabe von 2-Butendiäacetat-1,4 (in Mol % bezogen auf Cycloocten) auf die metathetische Umsetzung von Cycloocten bei Raumtemperatur.
Konzentration an Cycloocten 0,7 Mol/l
Cycloocten/ WCl_6 /DiBALCl/DtBMP 200:1:12:1

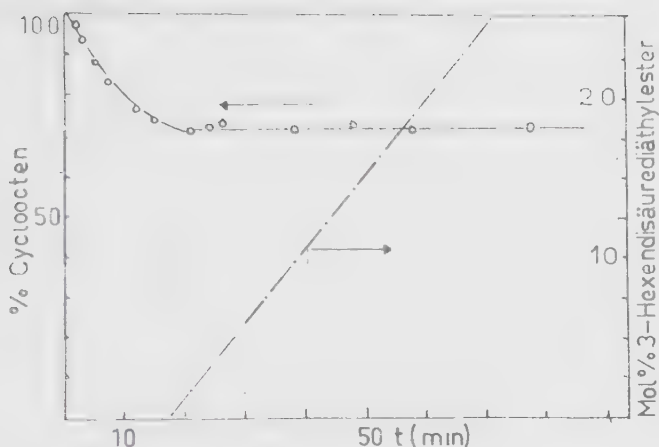


Abb. 7.3 Der Einfluß der Zugabe von 3-Hexendisäurediethylester (in Mol % bezogen auf Cycloocten) auf die Metathesereaktion von Cycloocten bei Raumtemperatur. Konzentration an Cycloocten 0,7 Mol/l. Cycloocten/ WCl_6 /DiBA1Cl/DtBMP 200:1:12:1

zugetropft. Die Änderung der Konzentration an Cycloocten wurde gaschromatographisch verfolgt. Die Zeit-Umsatzkurven zeigen die Abbildungen 7.1 bis 7.3. Es zeigte sich, daß bereits geringe Konzentrationen an Estern zur Desaktivierung des Katalysatorsystems führten. Die gewöhnlich rotbraune bis dunkelrote Färbung des Reaktionsgemischs änderte sich während der Zugabe der Ester nicht. Sie schlug erst beim Abbruch der Reaktion mit Methanol in ein helles Gelb um.

7.2.3 Kinetische Untersuchung der Komethese von Cycloocten mit ungesättigten α,ω -Dihalogeniden

Für die kinetische Untersuchung der Komethese von Cycloocten und α,ω -Dihalogenalkenen wurde dieselbe experimentelle Anordnung wie zuvor gewählt. Die Abbildungen 7.4 bis 7.6 zeigen Zeit - Umsatzkurven der Komethese von Cycloocten mit cis - 1,2 - Dichlorethen, 1,4 - Dichlorbuten-2 und 1,6 - Dibromhexen-3. Das ungesättigte Dihalogenid wurde nach jeweils 20 min in ein polymerisierendes Gemisch von Cycloocten / WCl_6 / DiBA1Cl / DtBMP langsam zugetropft.

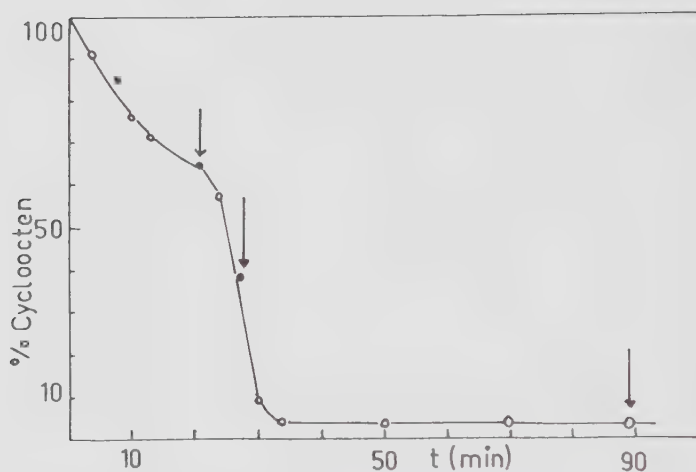


Abb. 7.4 Der Einfluß der Zugabe von 1,2 - Dichlorethen auf die Metathese von Cycloocten. Zugabe von 1,2 - Dichlorethen bei $t = 20$ min.

→ : in Tab. 7.3 charakterisierte Produkte

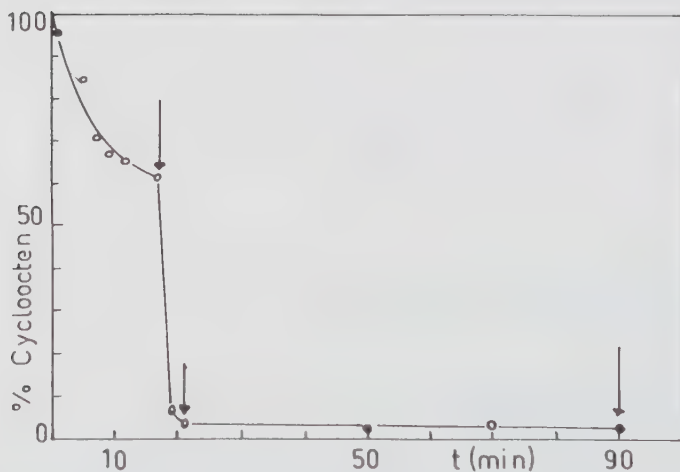


Abb. 7.5 Der Einfluß der Zugabe von 1,4 - Dichlorbuten - 2 auf die Metathese von Cycloocten. Beginn der Zugabe bei $t = 20$ min.

→ : in Tabelle 7.3 charakterisierte Produkte

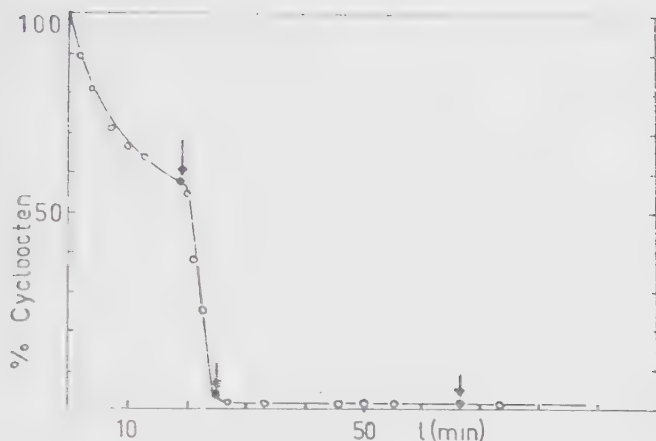


Abb. 7.6 Der Einfluß der Zugabe von 1,6 - Dibromhexen - 3 auf die Metathese von Cycloocten. Beginn der Zugabe von 1,6 - Dibromhexen - 3: bei $t = 20$ min.
 —→ : Produkte in Tab. 7.3

Proben, die unmittelbar vor Zugabe des Komonomeren, wenige Minuten danach und nach Abbruch der Reaktion entnommen wurden, charakterisierten wir durch Messung der Viskositätszahl, des Schmelzpunkts sowie durch IR - und NMR - Spektrum und Elementaranalyse.

Die Polymerisation von Cycloocten in Gegenwart von 0,25 % (w) 1,4-Dichlorbuten-2 lieferte in kurzer Zeit Polyoctenamer hohen Molekulargewichts. Abbildung 7.7 zeigt die Zeit-Umsatzkurve, die Eigenschaften des Produkts sind aus Tabelle 7.3 ersichtlich.

Die Homopolymerisation von Cycloocten mit dem angeführten Katalysatorsystem zeigen Abbildung 7.8 und Tabelle 7.3. Die Ausbeute an Polymer und der Umsatz lagen wesentlich höher als die Werte, die Korshak (74) für ein ähnliches System berichtet. (Ausbeute 12% nach 5 h, Cycloocten:WCl₆ 500:1, Al:W 5:1; es wurde allerdings kein Komonomer verwendet).

Die Zugabe an Komonomeren erhöhte in allen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit, wie die Abbildungen 7.4 bis 7.6 zeigen.

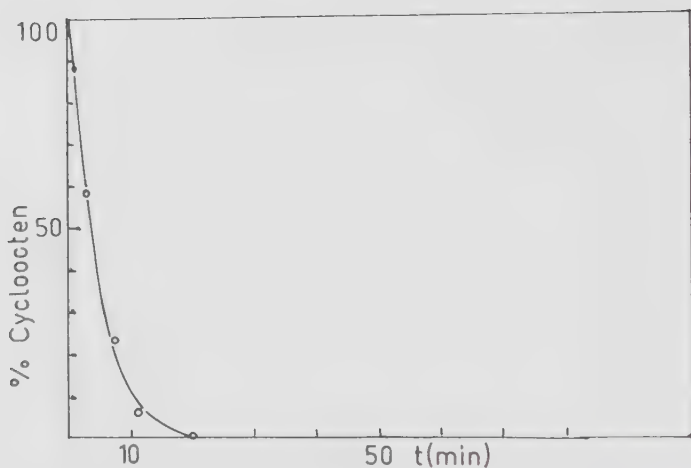


Abb. 7.7 Kometathese von Cycloocten und 0,25 % (Mol) 1,4 - Dichlorbuten - 2 in 1,2 - Dichlorethan bei Raumtemperatur. (vgl. Tab. 7.3)

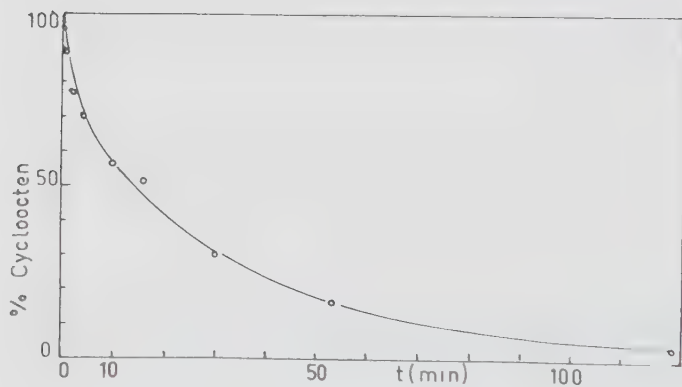


Abb. 7.8 Metathese von Cycloocten in 1,2 - Dichlorethan bei Raumtemperatur. Konzentration an Cycloocten 0,7 Mol/l. Cycloocten/ WCl_6 /DiBALCl/DtBMP 200:1:12:1

Nur im Fall der Zugabe von 1,4 - Dichlorbuten - 2 trat eine Änderung des Molekulargewichts ein. Diese Molekulargewichtsabnahme war allerdings mit einem Verlust an C-C-Doppelbindungen verbunden, wie aus den IR - Und NMR - Spektren ersichtlich war. Hohe Zusätze an 1,4 - Dichlorbuten-2 lieferten vollständig gesättigte Produkte. Diese Hydrierung kann mögliche Folge einer Modifizierung des Katalysatorsystems sein. Hydridübertragung als Nebenreaktion wird für einige Katalysatorsysteme erwähnt (60).

Die Produkte, die bei Zugabe von cis - 1,2 - Dichlorethen und trans-1,6- Dibromhexen-3 entstanden, zeigten niedrigere Schmelzpunkte, als nach ihrem Gehalt an trans-Vinylideneinheiten, der durch ¹³C-Spektren bestimmt worden war, zu erwarten wäre (vgl. (75) und Tab. 7.3). Es ist anzunehmen, daß hier der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit den Anteil der Oligomeren erhöht. Das Anwachsen der Oligomerfraktion dürfte zwar kaum Einfluß auf die gemessenen Viskositätszahlen haben, es kann sich aber stark auf den Schmelzpunkt auswirken, indem die Oligomeren als Weichmacher fungieren.

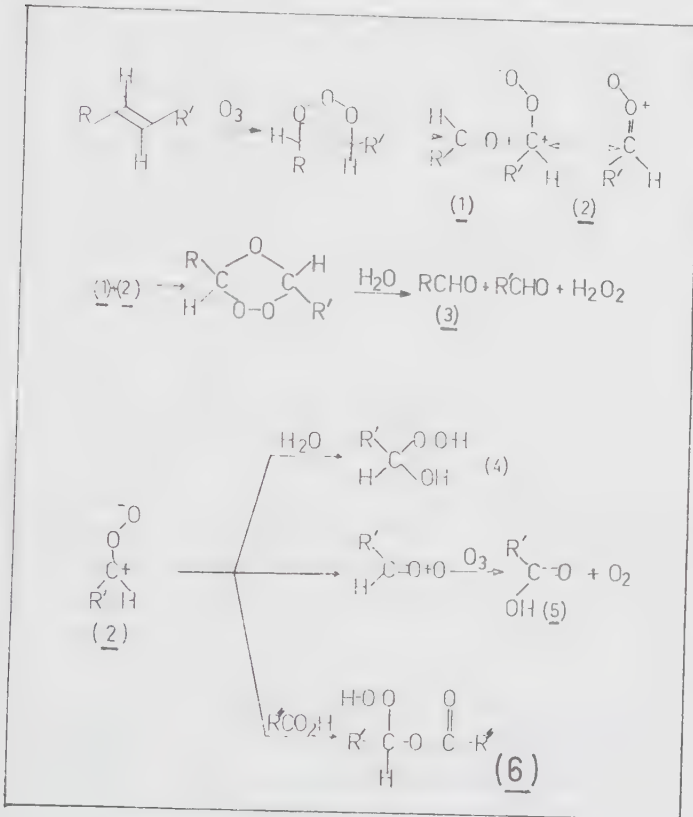
Die Ergebnisse der Elementaranalyse und die hohen Molekulargewichte zeigen, daß die untersuchten Alkylhalogenide nicht an einer Reaktion vom Metathesetyp teilnahmen. Bei einer Komethese wären wesentlich niedrigere Molekulargewichte erhalten worden, außerdem hätte man in den Produkten Halogen nachweisen können. Im Fall der Zugabe von 1,4 - Dichlorbuten-2 dürfte das unterschiedliche Reaktionsverhalten auf die Allylstellung der Chloratome zurückzuführen sein.

Es ist also anzunehmen, daß die Wirkung der zugesetzten Alkylhalogenide cis-1,2-Dichlorethen, 1,4-Dichlorbuten-2 und 1,6-Dibromhexen-3 in einer Modifizierung des Katalysatorsystems besteht, welche eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Eine vielversprechendere Möglichkeit der metathetischen Synthese telecheler Moleküle könnte die in jüngster Zeit untersuchte Reaktion von Polyalkenameren mit Alkenen sein, die Silylendgruppen tragen (76).

8. Abbauversuche an 1,4 - PTBD - Kristallen

8.1 Abbau mit Ozon

Die Gleichung 8.1 zeigt den Reaktionsverlauf und mögliche Produkte bei der Reaktion einer Doppelbindung mit Ozon.



Gl. 8.1 Schema möglicher Reaktionen bei der Umsetzung einer Doppelbindung mit Ozon.

Gefriergetrocknete 1,4 - PTBD - Kristalle wurden bei $0^{\circ}C$ einem Ozonstrom ausgesetzt. Die Gefriertrocknung garantiert eine große Oberfläche und somit leichte Zugänglichkeit der Kristalldeckflächen für

das Gas (15). In regelmäßigen Abständen wurden Proben zur weiteren Charakterisierung entnommen sowie die Gewichtszunahme bestimmt. Abbildung 8.1 zeigt die Gewichtszunahme der Kristalle und die Änderung der Phasenumwandlungsenthalpie als Funktion der Reaktionszeit. Nach

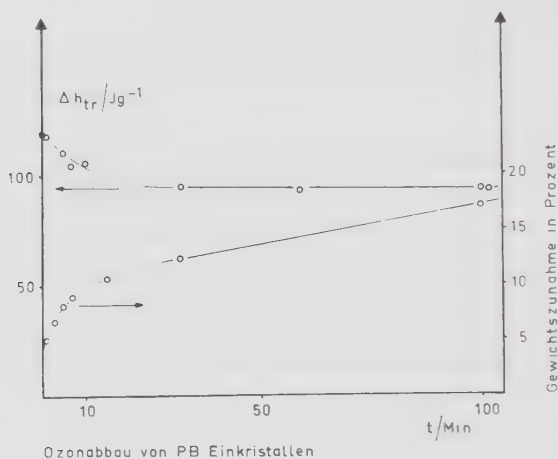


Abb. 8.1 - Gewichtszunahme und Änderung der Phasenumwandlungsenthalpie als Funktion der Reaktionszeit bei der Umsetzung von gefriergetrockneten 1,4 - PTBD - Lösungseinkristallen mit Ozon.

2000 Minuten Reaktionszeit konnte keine weitere Gewichtszunahme beobachtet werden. Der Reaktionsverlauf gliedert sich in zwei Reaktionen. Eine sehr schnellen anfänglichen Reaktion, die nach ca. 10 min abgeschlossen ist, überlagert eine langsame Reaktion, die nach 2000 min zu einem Gewichtszuwachs von 50 % führt. Dies entspricht einem Produkt der Summenformel $(C_4H_6)_2O_{3,3}$, d.h. jede zweite Doppelbindung des 1,4 - PTBD reagierte mit Ozon.

Die Phasenumwandlungsenthalpien zeigen von $t = 15$ min bis $t = 100$ min ein Plateau, während das Gewicht steigt. In diesem Bereich entspricht die Zusammensetzung der umgesetzten 1,4 - PTBD - Kristalle der Sum-

menformel $(C_4H_6)_{3,4} - 3,7O_3$, d.h. 29 % bis 37 % der ursprünglich vorhandenen Doppelbindungen wurden umgesetzt.

Bei den Zeiten $t = 1$ min und $t = 3$ min ist der ursprüngliche Schmelzpunkt $T_m = 415$ K auf 421 K angestiegen, bei später entnommenen Proben fällt er wieder. Alle anderen Proben zeigen in ihren DSC - Thermogrammen die Phasenumwandlung gefolgt durch einen exothermen Peak, dessen Fläche mit steigender Reaktionszeit zunimmt. Der Schmelzbereich deutet sich als breiter Peak an, der nicht mehr sinnvoll auswertbar ist.

Abbildung 8.2 zeigt typische IR - Spektren. Während des gesamten Reaktionsverlaufs ist die C-H - "out - of - plane" - Schwingung der trans-Doppelbindung bei 960 cm^{-1} sichtbar. Im Verlauf der Reaktion treten eine Reihe neuer Banden auf, die mit steigender Reaktionszeit intensiver werden. Die Bande bei 800 cm^{-1} , die in dem Maß zunimmt, wie die Kristallinitätsbande des 1,4 - PTBD bei 790 cm^{-1} abnimmt, kann als Valenzschwingung der Peroxidgruppierung gedeutet werden (79). Die intensiven Banden bei 1000 cm^{-1} bis 1190 cm^{-1} nach langen Reaktionszeiten weisen auf einen hohen Anteil an Etherbrücken hin. Die C-O - Valenzschwingungen von Ozoniden treten bei Wellenzahlen von $1042 - 1064\text{ cm}^{-1}$ auf (80), sie können wegen Überlagerung durch Etherbanden in diesem Bereich nicht erhalten werden. Aus der Betrachtung des Bereichs der Carbonylabsorption folgt, daß eine Spaltung des Ozonids zum Aldehyd auftritt. Die Verschiebung der Carbonylabsorption zu tieferer Frequenz bei hoher Reaktionszeit zeigt die bevorzugte Bildung von Carbonsäuren an.

Die Probe, welche 100 min lang mit Ozon behandelt worden war, wurde in o - Dichlorbenzol als Lösungsmittel bei 130°C gelchromatographisch untersucht. 15 % (w) waren unlöslich. Das Elutionsdiagramm zeigte Peaks an der oberen und unteren Ausschlußgrenze, bei 10^2 und 10^5 .

Aus den IR - Spektren in Abbildung 8.2 und der elementaren Zusammensetzung folgt, daß bei der Ozonolyse von 1,4 - PTBD - Einkristallen ungefähr die Hälfte aller verfügbaren Doppelbindungen oxidiert werden. Dies stimmt mit einer Untersuchung des oxidativen Abbaus von Polyalkenameren überein, wo als Abbauprodukt das kristalline Dimere erhal-

ten wurde (16). Aus der Schmelzpunktserhöhung in den ersten drei Minuten der Reaktion kann gefolgert werden, daß die Reaktion hier im wesentlichen auf die Deckflächen beschränkt ist *. Die Abnahme der Phasenumwandlungsenthalpie im gleichen Zeitraum um ca. 10 % deutet aber darauf hin, daß bereits im Innern der Kristalle Defekte erzeugt wurden.

Die Phasenumwandlung tritt auch nach langen Reaktionszeiten auf, ihre Temperatur ändert sich nicht. Es kann angenommen werden, daß entweder ganze Kristallite unumgesetzt bleiben oder daß die Phasenumwandlungstemperatur durch beträchtlichen Komonomeranteil in den Deckflächen nicht beeinflußt wird. Die der Umwandlung folgende exotherme Reaktion kann als Vernetzungsreaktion gedeutet werden (vgl. Produkt 6 in Gl. 8.1). Werden Kristalle nach Abklingen der exothermen Reaktion unterhalb des Schmelzens abgekühlt und erneut aufgeheizt, so wird keine Phasenumwandlung mehr beobachtet.

* Anmerkung: Reaktionen im amorphen Bereich sollten analog zur Strahlungsvernetzung (s. 3.6) bei Kristallen aus dem Regime II Rekristallisationsvorgänge beim Aufheizen verhindern und daher den Schmelzpunkt erhöhen. Dies wird bei Kristallen aus dem Regime II, die mit 3-CPBA oder OsO_4 oder KMnO_4 umgesetzt wurden, auch beobachtet.

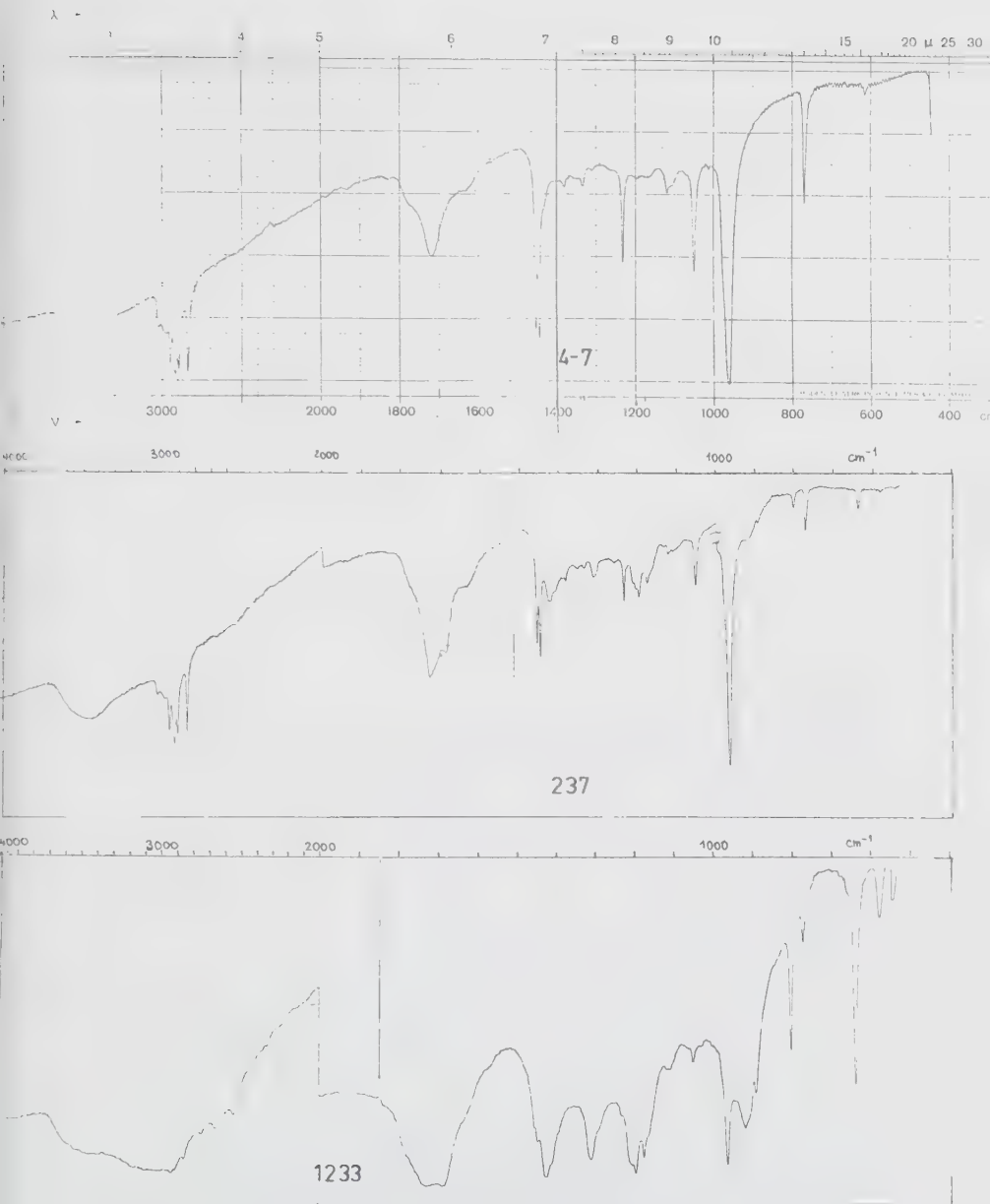
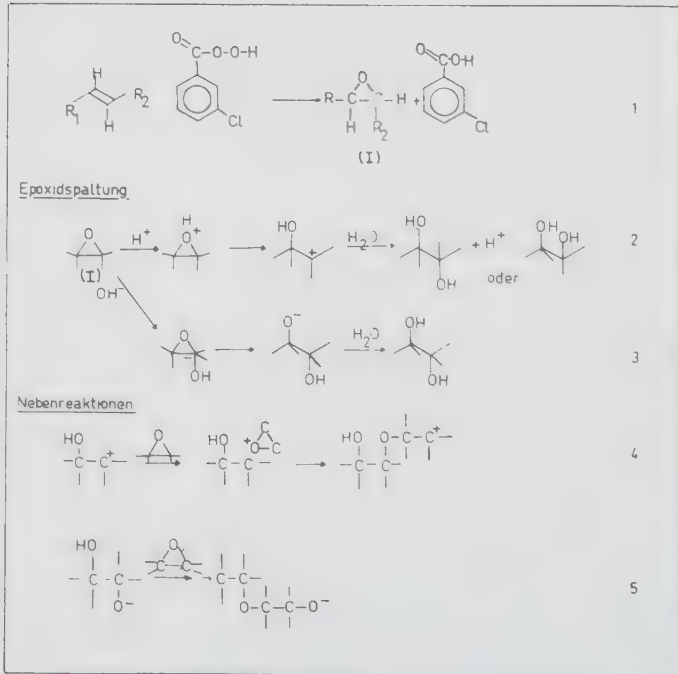


Abb. 8.2 IR - Spektren gefriergetrockneter, mit Ozon umgesetzter 1,4-PTBD - Einkristalle bei verschiedenen Reaktionszeiten als KBr - Preßlinge. Spektrometer PE 125

a) nach 7 min b) nach 237 min c) nach 1233 min

8.2 Oxidativer Abbau via Diol

In der Literatur wird über eine Reihe von oxidativen Abbaumethoden berichtet, die für die Analyse von SB - Kautschuken entwickelt wurden (81). Unter milderen Reaktionsbedingungen, bei denen das kristalline Gefüge erhalten bleibt, sollten sich die Doppelbindungen in den Kettenfalten spalten lassen. Gleichung 8.2 zeigt ein Schema möglicher Reaktionen, die von einem Epoxid als primärem Reaktionsprodukt ausgehen und zunächst zu einem 1,2 - Diol als Vorprodukt der oxidativen Spaltung führen sollen. Sowohl bei der sauren wie basischen Spaltung des Epoxids zum gem. Diol ist die Bildung von Etherbrücken nach Gl. 4 und 5 in Gleichung 8.2 als unerwünschte Nebenreaktion zu erwarten. Ihr Ausmaß dürfte aber davon abhängen, wie eng die Kettenfalten gefaltet sind, da sie eine relativ große Beweglichkeit der Falte erfordert.



Gl.8.2 Schema der Bildung eines gem Diols via Epoxid.

Für die Umsetzung zum Epoxid wurde 3-CPBA verwendet. Es gilt als gesichert, daß die Reaktion von 1,4 - PTBD - Einkristallen mit 3-CPBA auf die Kristalldeckfläche beschränkt ist (25). Der Umsatz wurde durch jodometrische Titration des im Überschuß eingesetzten Reagens ermittelt. Typische Ergebnisse zeigt die Tabelle 8.1.

Tab. 8.1 Umsetzung von 1,4 - PTBD - Einkristallen mit 3-CPBA bei 4°C in Benzol

T_c (°C)	T (deg)	L (nm)	% (Mol) umgesetzt	Epoxidgruppen pro Kettenfalte *
40	31	10	17	3,5
56,5	14,5	25,3	11,1	5,8
60	11	29	8,2	4,9

T_c : Kristallisationstemperatur in n-Heptan, T: zugehörige Unterkühlung, L: Langperiode * : Berechnung s. Tab. 3.2

Die Spaltung des Epoxids zum Diol gelang quantitativ nur unter sauren Bedingungen. Dies kann als Hinweis für eine enge Kettenfaltung gewertet werden. Die basische Spaltung setzt einen "rückwärtigen Angriff" der Hydroxylgruppe und somit eine leichte Zugänglichkeit des Faltbereichs voraus, die allein mögliche trans- Anordnung der Hydroxylgruppen des zu bildenden gem. Diols erfordert zudem eine leichte Beweglichkeit der Falte. Bei der sauren Spaltung sind die sterischen Anforderungen weitaus geringer, es ist auch, wie Gl. 2 in Gl. 8.2 zeigt, die Bildung des cis- Diols möglich. Die Umsetzung des Epoxids zum Diol wurde mittels IR - Spektren verfolgt. Die für Epoxide typische Bande bei 890 cm^{-1} verschwindet, es tritt eine für -O-H - Deformationsschwingungen typische Bande bei 1265 cm^{-1} auf.

Um entscheiden zu können, ob das gebildete gem. Diol in cis- oder trans - Verknüpfung vorliegt, wurden 1,4 - PTBD - Kristalle mit KMnO_4 umgesetzt. Reaktionen in wässriger, basischer Suspension oder in Aceton lieferten Produkte, deren IR - Spektren mit den Spektren der Produkte identisch sind, die bei der sauren Spaltung von epoxi-

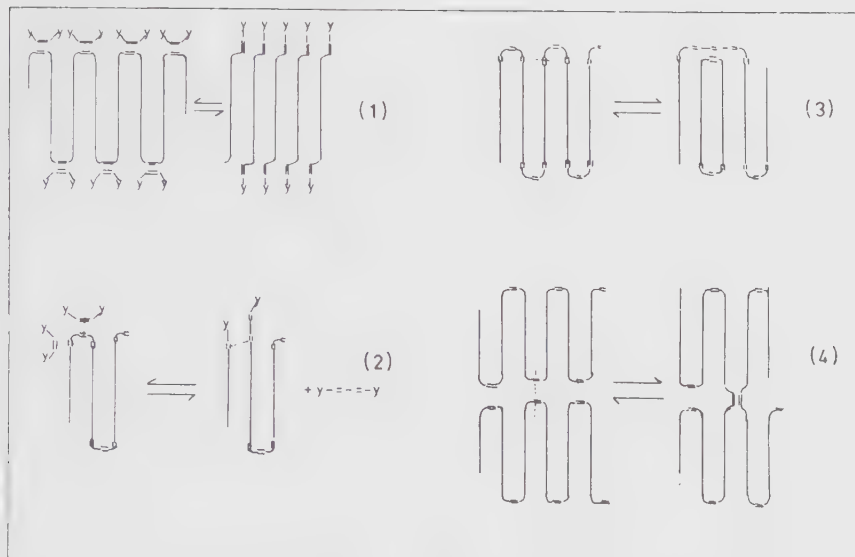
diem 1,4 - PTBD erhalten wurden. Es kann daraus geschlossen werden, daß bei der Spaltung des Epoxids zum Diol das cis - 1,2 - Diol gebildet wurde.

Die Spaltung des Diols mittels $\text{Pb}(\text{Ac})_4$ oder H_5IO_6 war in Suspension nicht möglich. Es erwies sich daher als notwendig, in Lösung zu arbeiten. Neben der Spaltungsreaktion, die an der Abnahme der Bande bei 1265 cm^{-1} und dem Auftreten von Banden zwischen $1700 - 1800\text{ cm}^{-1}$ im IR - Spektrum nachgewiesen wurde, trat jedoch bei Anwendung beider Reagenzien in großem Maß auch Vernetzung auf. Sie lag bei drei Ansätzen zwischen 43 - 58 % (w). Bei der Umsetzung mit $\text{Pb}(\text{Ac})_4$ trat bevorzugt eine Vernetzung über Sauerstoffbrücken ein. Dies zeigte die mit der Reaktionszeit in der Intensität stark zunehmende, für Ether typische Bande bei 1080 cm^{-1} in den IR - Spektren. Bei der Spaltung mit H_5IO_6 wurde diese Bande ebenfalls beobachtet.

Die in o-Dichlorbenzol bei 130°C löslichen Anteile wurden auf eine GPC - Trennanlage gegeben. Das Elutionsdiagramm zeigte Peaks an der oberen ($M=10^5$) und unteren ($M=10^2$) Ausschußgrenze. Es wurden keine Fraktionen gefunden, deren Molekulargewicht dem einfachen oder mehrfachen Durchgang durch die Lamelle entsprach.

9.3 Metathesereaktionen an 1,4 - PTBD - Einkristallen

Es stellt sich die Frage, ob der metathetische Abbau von 1,4 - PTBD - Kristallen mit Alkenen mit den in den Modellreaktionen getesteten Katalysatorsystemen eine geeignete präparative Methode ist. Die Reaktionsgleichungen 8.3 zeigen schematisch den Verlauf der Reaktion und mögliche Produkte. Es wird hierbei angenommen, daß stets ein Ring/ Kettengleichgewicht vorliegt. Die Lage des Gleichgewichts bestimmt die Konzentration der Reaktionspartner, die Geschwindigkeit seiner Einstellung und das Ausmaß an Nebenreaktionen hängen stark von Katalysatorsystem ab (82). Es ist anzunehmen, daß die Rückreaktion bei einmal geöffneten Faltbögen (Produkt 1, 8.3) wenig wahrscheinlich ist, sondern daß eher Abbau geöffneter Faltbögen erfolgt, die aus der Deckfläche herausragen. Die Produkte 3 sind nur bei



Gl. 8.3 Schematische Darstellung möglicher Reaktionsprodukte bei der Metathese von 1,4-PTBD-Kristallen mit Alkenen.

ausgedehnten, lockeren Faltbereichen wahrscheinlich, in die der Katalysator leicht eindringen kann. Dies trifft aber für 1,4-PTBD-Kristalle nicht zu. Reaktionen der Lamellen untereinander nach Schema 4 lassen sich durch genügend große Verdünnung zurückdrängen. Die niedermolekularen Spaltstücke (Produkt 2) Octadien-2,6 und Dodecatrien-2,6,10 bei Abbau mit 2-Buten oder Decadien-4,8 bei 4-Octen können im Prinzip mittels GC nachgewiesen werden, die linearen Oligomeren und Makrocyclen durch GPC.

Tabelle 3.2 zeigt die Ergebnisse verschiedener Reaktionsansätze in n -Heptan bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Katalysatoren. Die Reaktionsdauer lag in allen Fällen bei mehreren Stunden.

Das System $WCl_6/DiAlCl$ bewirkte keine Reaktion von 4-Octen mit 1,4-PTBD-Kristallen. Gaschromatographisch waren keine Spaltprodukte nachzuweisen. Die Viskositätszahlen bleiben innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Die Änderung des Verhältnisses $WCl_6/DiAlCl$ bewirkte keinen Erfolg.

Tab. 8.2 Olefin Metathese von 1,4 - PTBD - Kristallen mit Alkenen in n - Heptan.

Nr.	PTBD* (mmol)	Alken (mmol)	-CH=CH- WCl ₆	Al WCl ₆	DtBMP WCl ₆	(η)** dl/g	T /°C
131	3,3	1) 34 2-Buten	150	9	2		-4
150	3,2	3,18 4-Octen	199	9	1,2	0,69	22
151	4,1	3,18 4-Octen	227	5	1,2	0,60	22
152	4,45	22 2-Buten	551	9	2	0,51	-4
153	3,9	6,36 4-Octen	256	4	2)	0,53	22

* Kristallisationstemperatur des 1,4 - PTBD in n-Heptan 50,5 °C

** bei 40 °C in Toluol. Unreagierte 1,4-PTBD-Kristalle 0,72 dl/g

1) Gemisch von 1,4-PTBD-Kristallen der Kristallisationstemperaturen 50,5 °C und 36 °C.

2) EtAlCl₂. In allen übrigen Fällen DiAlCl.

Es wurde deshalb das wirksamere Katalysatorsystem WCl₆/EtAlCl₂ gewählt, das in früheren Untersuchungen anderer Autoren zum Abbau von cis - Polybutadiennetzwerken eingesetzt worden war (71). Nach metathetischer Umsetzung war die Viskositätszahl in Toluol bei 40°C von 0,72 dl/g auf 0,51 dl/g gesunken. Aus dem Gaschromatogramm ergab sich, daß 17 ± 4 % der Doppelbindungen der 1,4 - PTBD - Kristalle mit 4 - Octen umgesetzt worden waren, denn das Verhältnis von 4-Octen zu entstandenem Dodecadien betrug 4,5.

2-Buten und das Katalysatorsystem WCl₆/DiAlCl reagieren hingegen mit 1,4 - PTBD - Kristallen. Das Kristallgemisch in Versuch 131 zeigt

nach der Reaktion zwei Schmelzpunkte bei 395 K und 411 K. Der untere Schmelzpunkt entspricht einem bei 36°C aus n-Heptan lösungskristallisierten und dann strahlungsvernetzten Kristall, der obere Schmelzpunkt liegt 9°C unter dem Schmelzpunkt, den ein bei 50,5°C kristallisiertes, strahlungsvernetztes 1,4 - PTBD zeigt. Das Gaschromatogramm zeigte drei Spaltstücke, die den drei Isomeren des Dodecatriens entsprachen.

Die IR - Spektren aller Reaktionsprodukte der verschiedenen Ansätze sind identisch mit dem IR - Spektrum des reinen 1,4 - PTBD. Eine Bestimmung des Ausmaßes der Kettenspaltung durch Messung der symmetrischen Deformationsschwingungen der Methylendgruppen bei 1370 - 1380 cm^{-1} gelang wegen der zu geringen Intensität dieser Bande nicht.

Der bei Raumtemperatur in Toluol löslich verbleibende Anteil aller Proben wurde in einer HPLC - Anlage vermessen. In allen Fällen zeigte das Elutionsdiagramm einen Peak an der unteren Ausschlussgrenze bei einem Molekulargewicht von 4000.

8.4 Diskussion

Alle untersuchten Abbaumethoden sollten aufgrund der zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen auch Abbauprodukte liefern, deren Länge dem einfachen oder mehrfachen Durchgang der Kette durch die Lamelle entspricht.

Im Fall des Abbaus mit Ozon entstanden die gewünschten Produkte nicht, die Reaktion blieb nicht auf die Kristalldeckflächen beschränkt. Die Zweistufenreaktionen via Diol lieferten in einer auf die Kristalloberfläche beschränkten Reaktion das gem. Diol, es gelang aber nicht, bei der Spaltung des Diols die Spaltungsreaktion gegenüber der Vernetzungsreaktion zur bevorzugten Reaktion zu machen. Zur Verhinderung der Vernetzung schien eine Hydrierung der Doppelbindungen auf der Stufe des gem. Diol sinnvoll. Die Hydrierung dieser Kristalle mit Tosylhydrazid nach Lenz et al. (83) gelang jedoch nicht. Das IR - Spektrum des entstandenen, völlig vernetzten Produkts

zeigte keine Ähnlichkeit mit einem substituierten Polyethylen.

Auch bei den metathetischen Abbaupversuchen konnten die gewünschten Abbauprodukte nicht nachgewiesen werden. Abhängig von Katalysatorsystem und olefinischem Additiv fanden Reaktionen an 1,4-PTBD statt, und es wurde eine Abnahme des Molekulargewichts beobachtet. Es können aber keine Aussagen darüber gemacht werden, ob und in welchem Ausmaß Reaktionen an den Kristalldeckflächen stattfanden, denn es gelang nicht, gelchromatographisch eine Molekulargewichtsverteilung der Produkte zu erhalten. Die Unterschiede zwischen den viskosimetrischen Daten in Tab. 8.2 und den Ergebnissen bei der HPLC lassen den Schluß zu, daß reines 1,4-PTBD in den Trennanlagen auskristallisiert. Dies stimmt mit den Ergebnissen überein, die eine andere Arbeitsgruppe bei der GPC von 1,4-PTBD in o-Dichlorbenzol bei 130 °C und Toluol bei 40 °C erhielt (84).

Weitere Arbeiten auf diesem sehr bedeutenden Gebiet werden also entscheidend davon abhängen, ob eine vollständige Trennung nach Molekulargewichten gelingt.

9. Experimenteller Teil

9.1 Synthese des reinen 1,4 - PTBD

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von White (85)

150 g fein gepulverter Harnstoff (Harnstoff reinst der Fa. Merck) wird mit 2 ml Methanol in einem 250 ml Rundkolben unter starkem Röhren auf -30°C abgekühlt. Dann wird ein etwa gleiches Volumen an ungereinigtem Butadien (Butadien 99 % der Fa. CWH oder BASF) einkondensiert, sodaß keine Flüssigkeit übersteht. Nach einstündigem Röhren wird der festverschlossene Kolben in ein Kältebad bei -55°C überführt und dort 3-5 Wochen belassen. Der Harnstoff-Butadien-Komplex liegt als lockeres Pulver vor. Die Polymerisation erfolgt bei -78°C unter dem Einfluß von ^{60}Co γ -Strahlung bis zur Dosis 1,5 Mrd. Das entstandene 1,4 - PTBD wird durch Entfernen des Harnstoffs mit einem Wasser/Aceton Gemisch erhalten. 1,4 - PTBD neigt beim Stehen an der Luft sehr leicht zum Vernetzen. Es empfiehlt sich daher, den Harnstoff/1,4 - PTBD - Komplex aufzubewahren und das Polymere erst kurz vor Gebrauch durch Wegwaschen des Harnstoffs zu isolieren.

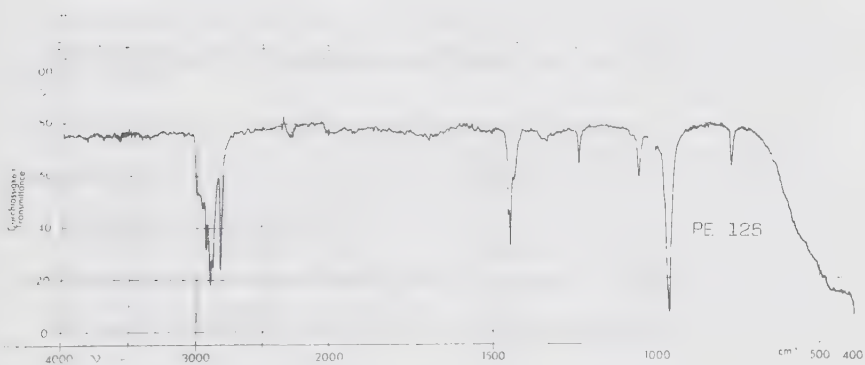


Abb. 9.1 IR - Spektrum des reinen 1,4 - PTBD. Film zwischen NaCl-platten.

9.2 Lösungskristallisation

n-Heptan der Fa. Merck wurde über Natrium destilliert und dann auf Al_2C_3 getrocknet. Die isotherme Kristallisation wurde wie folgt durchgeführt:

800 ml n-Heptan wurden in einem 2 l Rundkolben auf $T_c \pm 0,1$ deg temperiert, 90 - 500 mg 1,4-PTBD wurden in 100 ml n-Heptan heiß gelöst und einige Minuten am Sieden gehalten. Die Polymerlösung wurde durch eine heizbare Glasfritte in das temperierte Lösungsmittel gegeben. Nach beendeter Kristallisation wurden die Kristalle heiß filtriert, mehrmals mit heißem Lösungsmittel gewaschen, danach ließ man die Suspension abkühlen.

9.3 Charakterisierung

Röntgenkleinwinkelstreuung

Langperioden wurden mit einer photographischen Kratky Kamera der Länge 250 mm mit Ni-gefilterter Cu-K α -Strahlung gemessen. Mit einem Zweistrahlmikrodensitometer wurde die Schwärzungskurve aufgezeichnet. Auf Entschmierung der Streukurve wurde verzichtet und als Lage der Reflexe die Maxima der Streukurve gewählt.

DSC

Alle kalorimetrischen Untersuchungen erfolgten mit dem Wärmeflußkalorimeter DSC 2 der Fa. Perkin Elmer. Enthalpien wurden durch Planimetrieren der Peakflächen bestimmt, als Eichsubstanz diente Indium. Die Eichung der Temperaturskala erfolgte mit Indium und Gallium. Falls nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen der 1,4 - PTBD Kristalle mit einer Heizrate von 20 deg/min. Die Einwaage betrug 2-3 mg.

Mikroskopie

Für die elektronenmikroskopische Präparation wurde eine stark verdünnte Kristallsuspension auf einem Deckgläschen gespreitet. Nach Verdunstung des Lösungsmittels wurden Proben, bei denen die Dicken aus den Schattenlängen bestimmt werden sollten, mit Latexteilchen besprüht. Die Kontrastierung erfolgte mit Platin/Kohle unter einem Bedampfungswinkel von 20° . Mit OsO_4 angefärbte Kristalle wurden auf

Kohlefilm gespreitet. Die Aufnahmen wurden mit den Elektronenmikroskopen EM 400 der Fa. Philips und dem Elaiskop 10 der Fa. Siemens gemacht.

Das Auflicht - Interferenzverfahren

Im Hochvakuum wurde auf Deckgläschen eine SiO₂ - Schicht aufgedampft. Die Dicke dieser Schicht wurde so gewählt, daß sich im reflektierten weißen Licht als Newtonsche Interferenzfarbe das Rot erster Ordnung einstellte. Diese Farbe wurde gewählt, weil bereits der zusätzliche Gangunterschied, den ein 10 nm dicker Polymerkristall auf der SiO₂ - Schicht erzeugt, einen Farbumschlag nach Blau bewirkt, denn er prägt dem Licht eine optische Weglängendifferenz von 30 nm auf, da der Brechungsindex von 1,4-PT9D 1,5 beträgt. Dickere Systeme wie Wachstumsspiralen erscheinen in dem an blau anschließenden Bereich der Interferenzfarben grün und gelb. In diesem Farbbereich sind Änderungen des Gangunterschieds (z.B. hervorgerufen durch Dickenwachstum der Wachstumsspirale beim Aufheizen) kaum durch einen Farbumschlag zu erkennen. Da wir nur an einer Änderung der Dicke der Gesamtlamellen interessiert waren, erfolgte die Betrachtung des Aufheizvorgangs im monochromatischen Licht ($\lambda = 589 \text{ nm}$). Der Abstand der beim Durchgang des Lichtes durch die pyramidalen Wachstumsspiralen entstehenden Interferenzlinien gleicher Dicke ist ein Maß für die Lamellendicke. Die Vermessung des Abstands der Interferenzlinien erfolgte am projizierten Negativ.

Die Untersuchungen erfolgten mit dem Universal Photomikroskop der Fa. Zeiss, das mit einem Heiztisch der Fa. Letz ausgestattet war.

Chromatographische Untersuchungen

GC - Untersuchungen wurden auf dem "Packard 417" Gaschromatograph durchgeführt. Als Trägergas diente H₂, die Durchflußgeschwindigkeit betrug 30 ml/min, die Säule SE 30 der Länge 2 m wurde verwendet. Nach einer Induktionsperiode von 1 min bei 70 °C wurde mit 20 deg/min auf 200 °C aufgeheizt.

Gelchromatographische Untersuchungen erfolgten bei 130 °C in o-Di-chlorbenzol als Lösungsmittel mit einer "GPC 200" Anlage der Fa. Waters. Die Ausschlußmolekulargewichte lagen bei 10^2 und 10^5 . HPLC-Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur mit Toluol als Lösungsmittel auf einer Lichropher Si 100/I - Säule mit einem Gerät der Fa. Knauer durchgeführt,

Spektroskopie

Es wurden folgende Spektrometer der Fa. Perkin Elmer verwendet: PE 257, PE 125 und PE 325.

9.4 Umsetzung mit OsO₄

1,4 - PTBD - Kristalle wurden in Cyclohexan p.A. der Fa. Merck, das über Al₂O₃ getrocknet worden war, bei 4°C suspendiert. Das molare Verhältnis 1,4-PTBD zu OsO₄ betrug 1:8, die Reaktionszeit mindestens 6 Tage. Die erste Dunkelfärbung der Kristalle trat nach 30 min auf.

9.5 Tempern von Einkristallen

Tempern in Suspension

Bei in n-Heptan suspendierten Kristallen wurde n-Heptan gegen Sillion-öl der Fa. Wacker getauscht. Diese Suspension blieb 24 h am Ölpumpenvakuum, um organische Lösungsmittelreste zu entfernen. Aus dieser Suspension entnommene Volumina wurden im Thermostaten unter N₂ für jeweils 100 min getempert. Die Genauigkeit betrug $\pm 0,1$ deg. Man ließ danach in Eiswasser abkühlen und tauschte dann Siliconöl gegen n-Heptan aus.

Tempern von Einkristallcakes

Einkristallcakes wurden fest in Aluminiumfolie gewickelt und unter N₂ in Schliffreagenzgläsern verschlossen. Die Temperung erfolgte in Thermostaten für jeweils 100 min.

9.6 Strahlungsvernetzung

Die Strahlungsvernetzung erfolgte in der Strahlenquelle Gammacell 220 der Fa. Atomic Energy of Canada Ltd mit ^{60}Co - γ -Strahlung unter Eiskühlung.

9.7 Modellreaktionen

Cycloocten der Fa. Aldrich wurde über Natrium destilliert und über Molekularsieben aufbewahrt.

1,2-Dichloroethan wurde mehrere Stunden über Phosphor(V)oxid am Rückfluß gekocht und dann destilliert.

WCl_6 wurde durch Absublimieren der Verunreinigungen im Stickstoffstrom bei 180°C gereinigt.

2,6 - Di-*isobutyl*-4-methylphenol der Fa. Aldrich wurde ohne weitere Feinigung verwendet.

Diisobutylaluminiumchlorid der Fa. Texas Alkyls (26,8 % (w) in *n*-Heptan) wurde ebenfalls ungereinigt eingesetzt.

Vinylcarbonat der Fa. Aldrich wurde in 1,2-Dichloroethan gelöst und über Al_2O_3 getrocknet.

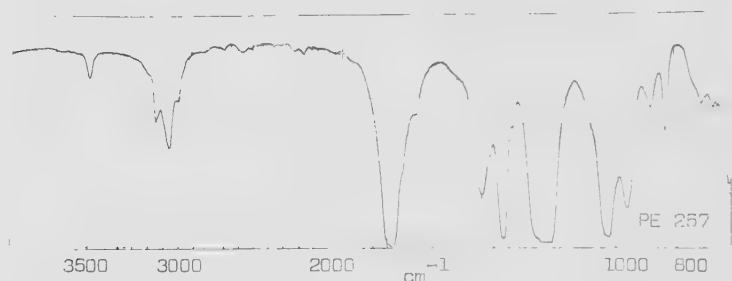
Synthese von 2 - Butendiacetat - 1,4

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr wurden 2 Mol (190ml) Acetanhydrid mit 0,5 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Unter Rühren wurden 82 ml (1 Mol) 2-Butendiol-1,4 über etwa 4 h stetig zugetropft und noch für 3 h am Rückfluß gekocht. Man ließ über Nacht das Reaktionsgemisch erkalten und gab es dann in 600 ml Eiswasser. Nach einigen Stunden, wenn sich die

Phasen getrennt hatten, wurde dekantiert und die wässrige Phase mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknung über Na_2SO_4 destilliert.

Ausbeute: 80 %

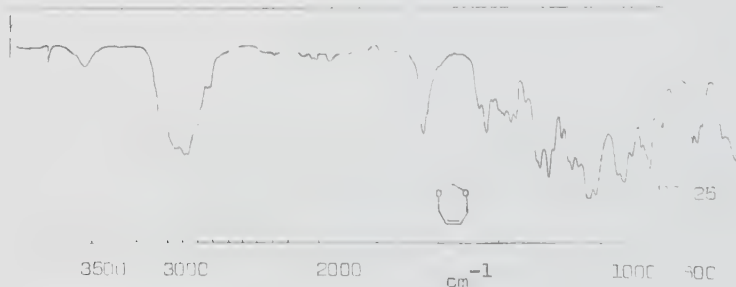
b.p. $97^\circ\text{C}/2\text{ mm}$ (Lit.: $120-121^\circ\text{C}/18\text{ mm}$ Ref. 86)



IR-Spektrum von 2-Butendiacetat-1,4

Synthese von 1,5 - Dioxep -3- en (37)

Eine Mischung von 176 g (2 Mol) cis-2-Buten-1,4-diol, 60 g (2 Mol) Paraformaldehyd, 300 ml Benzol und 0,25 g p-Toluolsulfonsäure in einem 1000 ml Kolben wurden solange am Wasserabscheider am Sieden gehalten, bis sich kein weiteres Wasser mehr abschied. Die Destillation des Reaktionsgemisches bei Normaldruck ergab 165 g (30%) an rotem 1,5-Dioxep-3-en im Siedebereich $120-130^\circ\text{C}$. Erneute Destillation über KOH lieferte 140 g (70%) reines 1,5-Dioxep-3-en bei $129^\circ\text{C}/760\text{ mm}$, $n_D^{20} 1,4569$



IR-Spektrum von 1,5-Dioxep-3-en

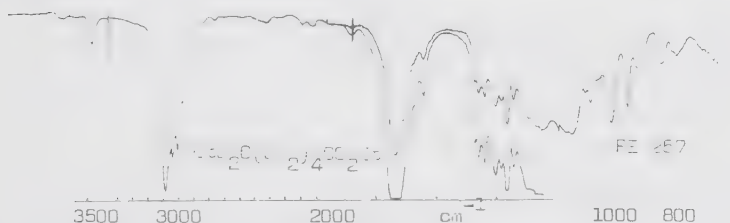
Synthese von 3 - Hexendisäurediethylester

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Wasserabscheider wurden 72 g (0,5 Mol) trans - Dihydromuconsäure, 500 ml Benzol und 4 ml konz. H_2SO_4 vorgelegt. Dann wurden 140 ml (3 Mol) Ethanol zugetropft. Es wurde so lange am Sieden gehalten, bis sich kein weiteres Reaktionswasser mehr abschied. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 600 ml Eiswasser gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit konz. Bicarbonatlösung gewaschen, die wässrige Phase wurde nach dem Neutralisieren mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und dann destilliert.

b.p. $96^{\circ}C/1\text{ mm}$ (Lit. $163^{\circ}C/35\text{ mm}$ Ref.88)

n_D^{20} 1,4438

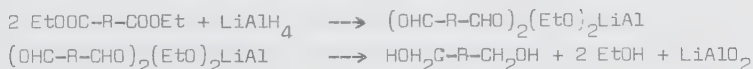
Ausbeute: 80 %



IR - Spektrum von 3 - Hexendisäurediethylester

Synthese von 3 - Hexen - 1,6 - diol

Die Reduktion von 3-Hexendisäurediethylester zum Diol verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:

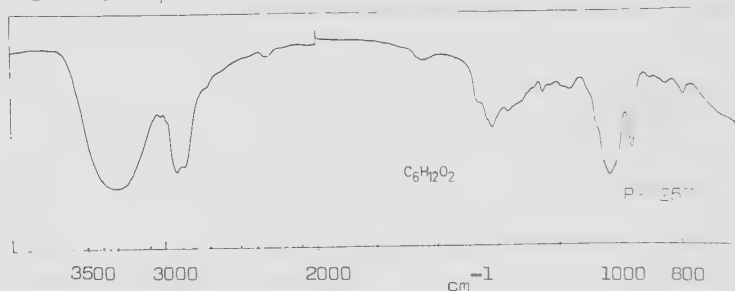


In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Trockenrohr und Rückflußkühler wurden 200 ml trockenes THF vorgelegt, mit 0,18 Mol $LiAlH_4$ versetzt und 2 h am Rückfluß gesiedet. Dann wurden langsam 0,16 Mol (30 g) 3 - Hexendisäurediethylester in 100 ml THF zugegeben. Man beließ das Gemisch über Nacht am Rückfluß, und

ließ dann abkühlen. Sodann gab man portionenweise ein Gemisch von THF und Wasser zu. Man wartete solange, bis der Komplex mit Lithiumaluminium zerstört war und die weiße Farbe des Niederschlags von LiAlO_2 auftrat. Dann wurde abfiltriert, der Niederschlag mit verdünnter Säure versetzt und die wässrige Phase mehrfach mit Ether extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 wurden die vereinigten organischen Phasen destilliert.

b.p. $105 - 108^\circ\text{C} / 1 \text{ mm}$

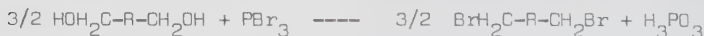
Ausbeute: 65 %



IR - Spektrum von 3 - Hexendiol - 1,6

Synthese von 3 - Hexen- 1,6 - dibromid (88)

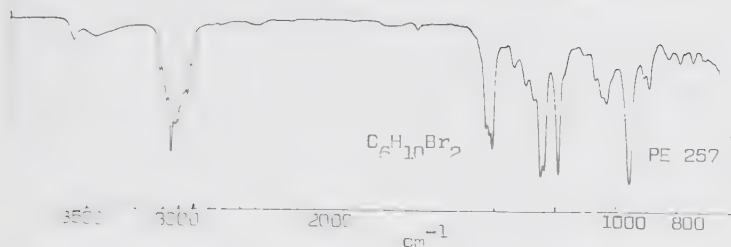
Die Darstellung des Dibromids erfolgte nach folgender Reaktionsgleichung:



In einem 100 ml Kolben mit Magnetrührer und Tropftrichter mit Trocknenrohr wurden 34,4 g PBr_3 in 8 ml trockenem Pyridin vorgelegt und im Eis/Kochsalzbad auf -5°C abgekühlt. Unter Rühren wurden 18,4 g 3 - Hexen - 1,6 - diol zugetropft. Nach 3 h Rühren bei -5°C wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen. Die Phasen wurden getrennt, neutralisiert, die wässrige Phase wurde mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden sodann über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert.

b.p. 73 - 74 °C/ 0,6 mm

Ausbeute: 80 %



IR - Spektrum vom 1,6 - Dibromhexen -3

Durchführung der Modellreaktionen mit Cycloocten

Oxidation mit Kaliumpermanganat

6,5 ml (0,05 Mol) Cycloocten und 5 ml Undecan als gaschromatographischer Standard wurden unter heftigem Rühren zu 8,69 g (0,055 Mol) KMnO_4 in 200 ml wässr. KOH unter heftigem Rühren gegeben. Tritt keine weitere Abnahme der Konzentration an Cycloocten mehr auf (nach 1-2 h) wurde durch Zugabe von FeSO_4 nach vorherigem Neutralisieren oder durch Einleiten von SO_2 überschüssiges KMnO_4 reduziert. Dann wurde filtriert, der feste Rückstand mit Äther extrahiert, die flüssigen Phasen getrennt, die wässrige Phase asgeethert. Das kristalline Produkt wurde durch Einrotieren der vereinigten organischen Phasen erhalten.

8,89 g (0,055 Mol) KMnO_4 wurden in 200 ml Aceton teilweise gelöst, die Lösung im Eisbad unter Rühren abgekühlt und 6,5 ml (0,05 Mol) Cycloocten und 4ml Undecan zugegeben. Man beließ unter heftigem Rühren bei ca. 6°C bis keine weitere Änderung der Konzentration an Cycloocten mehr auftrat. Dann wurde überschüssiges KMnO_4 durch Einleiten von SO_2 zerstört, filtriert, die feste Phase mit Äther extrahiert und die organische Phase mit Bicarbonatlösung gewaschen. Einrotieren der vereinigten festen Phasen ergab die kristallinen Produkte.

Metathesereaktionen

Die Apparatur bestehend aus Reaktionskolben, Tropftrichter, Stickstoffzuleitung und -ableitung sowie Gummiseptum wurde bei 150°C getrocknet, evakuiert und mit Reinststickstoff gefüllt. Monomere und Lösungsmittel wurden injiziert. Wolframhexachlorid wurde unmittelbar vor der Reaktion unter Stickstoff zusammen mit 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol in Benzol gelöst. Wenn nicht anders angegeben, wurde dann Di-*iso*-butylaluminiumchlorid zugegeben. Durch Injizieren des vorgemischten Katalysators wurden die Reaktionen gestartet.

Der Abbruch der Reaktionen erfolgte durch Zugabe von je 3 ml Methanol. Der Ansatz wurde sodann in mit einigen Tropfen HCl angesäuertes Methanolgegossen, das gefällte Polymere durch Filtration abgetrennt und das Filtrat einrotiert.

9.8 Reaktionen an 1,4 - PTBD - Kristallen

Ozonolyse

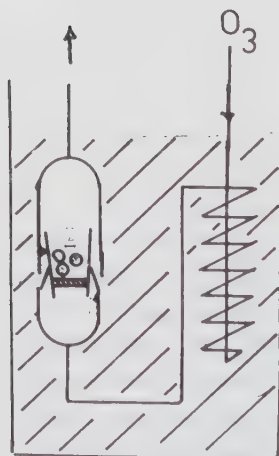


Abb. 9.8 Versuchsaufbau

bei der Ozonolyse. In der

Tiegelfritte I befindet sich

das gefriergetrocknete 1,4-

PTBD.

Die Reaktion erfolgte in der in Abbildung 9.8 gezeigten Anordnung. Ozon strömte durch eine Gl - Tiegelfritte, auf der die gefriergetrockneten 1,4 - PTBD - Kristalle lagen. Die Durchflußgeschwindigkeit des O_2/O_3 - Gemischs betrug 10 l/h entsprechend 800 mg O_3 /h . Das Gasgemisch durchlief eisgekühlte Kühlschlangen, auch das Reaktionsgefäß wurde mit Eis gekühlt. Reaktion bei Raumtemperatur führte in 2 von 3 Versuchen zur Selbstentzündung. Zur Erzeugung von Ozon wurde der "ozongenerator IV" der Fa. Fischer Labortechnik verwendet.

Umsetzungen via Diol

Reaktion mit 3-CPBA

Bei 4°C wurde zu 100 mg 1,4 - PTBD - Kristallen, die Benzol suspendiert waren, 10 ml einer 0,1 N Lösung von 3-CPBA in Benzol gegeben. Etwa alle 7 h wurden 5 ml Lösung entnommen, in 25 ml einer Lösung von 15 g NaI in 1000 ml 30 % Essigsäure gegeben und mit 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung titriert. Das Ausgangsvolumen des Reaktionsgemisches betrug 150 ml.

Der Titer der Iodidlösung und einer Referenz wurden bei jeder Messung festgestellt. Die Isolierung des Produkterfolgte durch Filtration, wenn keine weitere Abnahme von 3-CPBA mehr feststellbar war. Gewöhnlich dauerte eine Reaktion 3 Tage.

Umsetzung des Epoxids zum Diol

Epoxidierte 1,4 - PTBD - Kristalle wurden in einem Gemisch von Wasser, Aceton und verdünnter Schwefelsäure suspendiert und bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Reaktion war nach mehreren Tagen beendet.

Umsetzung von 1,4 - PTBD mit KMnO_4

220 mg (4 mmol) gefriergetrocknete 1,4 - PTBD - Kristalle wurden in 20 ml Benzol bei 4 °C suspendiert. Die Suspension wurde in eine Lösung von 150 mg KMnO_4 und 5 ml 10% KOH in 200 ml Wasser bei 0°C gegeben und solange heftig gerührt, bis die violette Farbe des KMnO_4 verschwunden war. Dann wurde durch Filtration das Polymere abgetrennt und mehrfach mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung gewaschen.

Diol - Spaltung

Spaltung mit Perjodsäure

275 mg Diol wurden in 200 ml peroxidfreiem Dioxan bei 80 °C gelöst. Zu dieser Lösung wurden 112 mg Perjodsäure in 10 ml Wasser gegeben und eine Stunde in N_2 -Atmosphäre bei 80°C gehalten. Dann ließ man abkühlen und über Nacht weiterrühren. Die Reaktion erfolgte unter Ausschluß von Licht. Zur Aufarbeitung wurde gefriergetrocknet, mit Wasser wurden die anorganischen Bestandteile entfernt. Entstandenes Iod sublimierte bereits im Vakuum bei der Gefrier Trocknung ab. Das

Produkt war in o-Dichlorbenzol teilweise löslich.

Spaltung mit Bleitetraacetat

270 mg Diol wurden unter N_2 heiß gelöst. Man ließ dann auf $40^\circ C$ abkühlen und gab eine Lösung von $250\text{ mg Pb}(\text{Ac})_4$ in 10 ml Benzol zu. Das essigfeucht gelieferte $\text{Pb}(\text{Ac})_4$ wurde zuvor durch mehrfaches Auspressen auf Filterpapier getrocknet. Nach 24 h Reaktionszeit bei $40^\circ C$ wurde durch Zugabe von Ethylenglykol abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Gefriertrocknung und Waschen mit Wasser/Methanol. Als Hauptreaktion trat Vernetzung über Sauerstoffbrücken ein, wie die ausgeprägte Banden bei 1090 cm^{-1} zeigen. Eine Diolsplaltung erfolgte kaum, wie an der fehlenden Carbonylbande ersichtlich. Die Banden bei 810 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} sind für das Diol typisch (s. IR & Spektrum in Abb. 9.9)

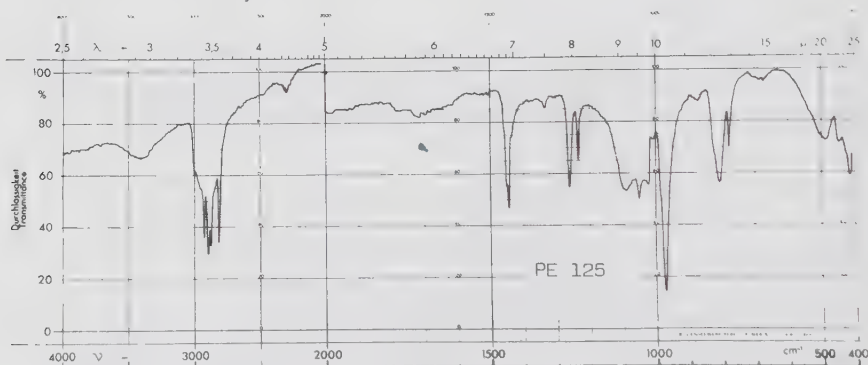


Abb.9.9 IR - Spektrum des Produkts der Spaltungsreaktion von Diolgruppen tragendem 1,4 - PTBD mit $\text{Pb}(\text{Ac})_4$.

Hydrierung mit Tosylhydrazid

200 mg 1,4 - PTBD mit Diolgruppen wurde in 200 ml p-Xylol bei $80^\circ C$ gelöst. Dazu wurden 10 mmol Tosylhydrazid gegeben und auf $135^\circ C$ erhitzt und 2 h am Rückfluß gehalten. Alle Vorgänge erfolgten unter Stickstoff. Das Produkt wurde durch Fällung mit Methanol isoliert.

Durchführung der Metathesereaktionen an 1,4 - PTBD - Kristallen

Alle verwendeten Lösungsmittel in p.A. Qualität wurden mit LiAlH_4 aufgekocht und auf Säulen mit neutralem Aluminiumoxid eluiert. WCl_6 wurde in Benzol gelöst, dann wurde die aluminiumorganische Verbindung zugegeben. Die Reaktionen wurden stets mit vorgemischtem Katalysator, den man stets 20 min altern ließ, gestartet. Reaktionen mit 4 - Octen erfolgten bei Raumtemperatur, solche mit 2 - Buten bei -4°C . In allen Fällen diente n-Heptan als Reaktionsmedium.

Der Abbruch der Reaktion erfolgte mit 2 Tropfen Methanol, dann wurde das Reaktionsgemisch dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Die Isolierung des kristallinen 1,4 - PTBD erfolgte durch Filtration.

10. Literatur

- (1) A. Keller, Phil. Mag. 2, 1171 (1957)
- (2) E.W. Fischer, Z. Naturforsch. 12a, 753 (1957)
- (3) P.H. Till, J. Polym. Sci. 24, 301 (1957)
- (4) A. Keller und A. O'Connor, Discussions Faraday Soc. 25, 114 (1958)
- (5) I. Sanchez, J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. C 10, 113 (1974)
- (6) J.D. Hoffman, SPE Trans. 4, 315 (1964)
- (7) R.P. Palmer und A.J. Cobbold, Makromol. Chem. 74, 174 (1964)
- (8) E.W. Fischer et al., J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed. 5, 619 (1967)
- (9) J.M. Stellman und A.E. Woodward, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 9, 59 (1971)
- (10) B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. I, Academic Press Inc., New York, 1973, Kap. 4.1.4
- (11) S.B. Eng und A.E. Woodward, J. Macromol. Sci.-Phys 810, 627 (1974)
- (12) T. Nagmura und A.E. Woodward, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 14, 275 (1976)
- (13) O.A. Battista, M.M. Cruz und C. F. Ferraro in "Surface and Colloid science", E. Matijevic Hrsg., Vol. 3, Wiley, New York 1971
- (14) H.-J. Sterzel, Dissertation, Mainz 1973
- (15) D. J. Priest, J. Polym. Sci. A2, 9, 1777 (1971)
- (16) A. Keller, E. Martuscelli, D.J. Priest und Y. Udagawa, J. Polym. Sci. A2, 9, 1803 (1971)
- (17) A. Keller und Y. Udagawa, J. Polym. Sci. A2, 8, 19 (1970)
- (18) A. Marchetti und E. Martuscelli, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 14, 151 (1976)

- (19) J.M. Stellman und A.E. Woodward, J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed. 8, 755 (1969)
- (20) A. Keller und E. Martuscelli, Makromol. Chem. 151, 169 (1970)
- (21) F. Danusso, Polymer 8, 281 (1967)
- (22) V. Enkelmann und G. Wegner, Makromol. Chem. 178, 635 (1977)
V. Enkelmann, Acta Crystallograph. B33, 2842 (1977)
- (23) S. Iwayanaki, I. Sakurai und T. Sakurai, J. Macromol. Sci. Phys. B2, 163 (1968)
- (24) I. Suehiro und M. Takayanaki, J. Macromol. Sci. Phys. B4, 39 (1970)
- (25) J.M. Stellman, A.E. Woodward und S.D. Stellman, Macromolecules 6, 330 (1973)
- (26) N. Neto und C. diLauro, Eur. Polym. J. 3, 645 (1967)
- (27) D. Morero, F. Ciampelli und E. Mantica in "Advances in Molecular Spectroscopy", A. Mangini Ed., Pergamon Press, Oxford, (1962) p. 898
- (28) G. Moraglio, G. Polizotti und F. Danusso, Eur. Polym. J. 1, 183 (1965)
- (29) P. Corradini und V. Petraccone in "Polymerization in Biological Systems", Ciba Foundation Symposium 7, Elsevier, Amsterdam, London, New York 1972, p. 173
- (30) C. Hendrix, D.A. Whiting und A. E. Woodward, Macromolecules 4, 571 (1971)
- (31) S.B. Eng, J.M. Stellman und A.E. Woodward, J. Macromol. Sci. Phys. B7, 539 (1973)
- (32) T. Tatsumi, F. Fukushima, K. Imada und M. Takayanaki, J. Macromol. Sci. Phys. B1, 459 (1967)
- (33) M. Takayanaki, K. Imada und A. Nagai, J. Polym. Sci. C16, 867 (1967)
- (34) A. Marchetti und E. Martuscelli, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 14, 323 (1976)

- (35) K.H. Illers, Eur. Polym. J. 10, 911 (1974)
- (36) M. Hoffmann, H. Krömer und R. Kuhn, Polymeranalytik Bd.2
G. Thieme Verlag Stuttgart, 1977 p. 180
- (37) W. Thomson, Phil. Mag. 42, 448 (1871)
- (38) K.H. Illers und H. Hendus, Makromol. Chem. 113, 1 (1968)
- (39) E.W. Fischer und G. Hinrichsen, Kolloid Z.Z.Polym. 213, 28
(1966)
- (40) E.W. Fischer und G. Hinrichsen, Kolloid Z.Z.Polym. 213, 93
(1966)
- (41) E.J. Lawton, J.S. Balwit und R.S. Powell, J. Polym. Sci.
32, 259 (1958)
- (42) P.J. Flory, Trans. Faraday Soc. 51, 848 (1955)
- (43) D.J. Blundell und A. Keller, J. Macromol. Sci. 82, 301
(1968)
- (44) D. Turnbull et. al. J. Chem. Phys. 34, 820 (1961)
- (45) E.W. Fischer, Kolloid Z.Z. Polym. 231, 458 (1968)
- (46) B. Wunderlich, Macromolecular Physics Vol. 2, Academic Press,
New York 1976, Kap. 7
- (47) W. O. Statton und P.H. Geil, J. Appl. Polym. Sci. 3, 357 (1960)
- (48) P. Sullivan und B. Wunderlich, SPE Trans. 4, 113 (1964)
- (49) P. Dreyfuss und A. Keller, J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.
8, 253 (1970)
- (50) E.W. Fischer und G.F. Schmidt, Angew. Chem. 74, 551 (1962)
- (51) T. Kijima, M. Imamura und N. Kusumoto, Polymer 17, 249 (1976)
- (52) F. Bermudez und J.M.G. Fatou, Eur. Polym. J. 8, 575 (1972)
- (53) S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, "The Theory of Rate
Processeses", McGraw - Hill, New York 1941
- (54) D. Turnbull und J.C. Fisher, J. Chem. Phys. 17, 71 (1949)
- (55) M.L. Williams, R.F. Landel und J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc.
77, 3701 (1955)
- (56) F. Gornick und J.D. Hoffman, Ind. Eng. Chem. 58, 41 (1966)

- (57) Stewart, Ross, "Oxidation Mechanisms", W.A. Benjamin Inc.
New York, Amsterdam 1964
- (58) A. Schuster, M. Hoffmann und K. Dinges, Angew. Makromol. Chem.
9, 35 (1969)
- (59) J.G. Traynham und P.M. Greene, J. Am. Chem. Soc. 86, 2657
(1964)
K.B. Wiberg und K.A. Saegebarth, J. Am. Chem. Soc. 79, 2824
(1957)
K.B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 93, 3303 (1971)
- (60) N. Calderon, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 8, 105 (1972)
G. Dall'Asta, Rubber Chem. Technol. 47, 511 (1974)
R. J. Haines und G.J. Leigh, Chem. Soc. Rev. 4, 155 (1975)
- (61) R.L. Banks und G.C. Bailey, Ind. Eng. Chem. (Product Res. and
Development) 3, 170 (1964)
- (62) N. Calderon, H.Y. Chen und K.W. Scott, Tetrahedron Letters
3327 (1967)
- (63) vgl. R. Streck und H. Weber, DOS 2028935, DOS 2263312
- (64) zit. nach R. Streck, Chem. Z. 99, 397 (1975)
- (65) H. Höcker und R. Musch, Intern. Congress on Macromol. (Helsinki)
Preprints 1, 115 (1972)
- (66) P.B. van Dam, M.C. Mittelmeijer und C. Boelhouwer, J. Chem.
Soc. Chem. Comm. 1221 (1972)
- (67) I. Guilmet, Dissertation, Le Mans 1975
- (68) R. Streck et al. DOS 2028716 (1,6 Dec. 1971)
- (69) J. Cattiaux, Dissertation, Le Mans 1973
- (70) C. Pinazzi, J. Cattiaux, A. Pleurdeau und J.C. Brosse,
Makromol. Chem. 175, 1795 (1974)
- (71) R. Thummer, F. Stelzer und K. Hummel, Makromol. Chem. 175,
1703 (1975)
- (72) F. Stelzer, R. Thummer, D. Wewerka und K. Hummel, Kolloid Z.
Z. Polym. 251, 772 (1973)

- (73) E.J. Nagel und R.W. Lenz, Privatmitteilung
- (74) Y.V. Korshak, L.M. Vardanyan und D.A. Dolgoplosk, Symposium on the Mechanism of Hydrocarbon Reactions, June 1973, Slôjok, Ungarn
- (75) N. Calderôn und M.C. Morris, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. A 2, 1283 (1967)
- (76) R. Streck, Chem. Z. 99, 397 (1975)
- (77) W. Ast et al. Makromol. Chem. 177, 1341 (1976)
- (78) W. Glenz, W. Holtrup, F.W. Küpper und H.H. Meyer, Angew. Makromol. Chem. 37, 97 (1974)
- (79) L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution 2. Aufl. Darmstadt, 1966
- (80) R. Criegee et al., Chem. Ber. 88, 1878 (1955)
- (81) I.M. Kolthoff, T.S. Lee und M.A. Mairs, J. Polym. Sci. 2, 199 - 228 (1947)
- (82) E. Canji, Metathesis Symposium, 28 Mainz 1976
- (83) K. Sanui, R.W. Lenz und W.J. McKnight, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 1965 (1974)
- (84) W. Frings und E.W. Fischer, Privatmitteilung
- (85) D. M. White, J. Am. Chem. Soc. 82, 5678 (1960)
- (86) R.A. Raphael, J. Chem. Soc. 401 (1952)
- (87) K.C. Brannock und G.R. Lappin, J.Org. Chem. 21, 1366 (1956)
- (88) R. Lukâs, Chem. Listy 52, 1926 (1958)

D a n k s a g u n g

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Hilfe, die mir von verschiedenen Seiten zuteil wurde.

Für die finanzielle Unterstützung bin ich der Deutschen Kautschuk - Gesellschaft, Frankfurt zu Dank verpflichtet.

Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie Rat und Hilfe bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen danke ich Herrn Dr. G. Lieser.

Herrn Prof. Dr. R. W. Lenz, Chemical Engineering Department der University of Massachusetts in Amherst, danke ich für die vielen Anregungen und Diskussionen, die den präparativen Teil der Arbeit betrafen. Seinen Mitarbeitern danke ich für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung. Mein besonderer Dank hierbei gilt E. J. Nagel B.Sc. für die Aufnahme und Interpretation der ^{13}C - NMR - Spektren.

Den Mitarbeitern am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg danke ich für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung durch viele fruchtbare Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt aber Herrn Prof. Dr. G. Wegner für die Überlassung dieses interessanten Themas und seine stetige Bereitschaft, mir mit Rat und Hilfe zur Seite zu stehen.

Lebenslauf

1948	geboren am 29. Februar in Pforzheim
1954 - 1958	Besuch der Brötzingen Grundschule in Pforzheim
1958 - 1966	Besuch des Hebel - Gymnasiums in Pforzheim
4. 10. 1966	Abitur
1.1. 1967 - 31. 12. 1968	Wehrdienst
1.4. 1969	Beginn des Chemiestudiums an der Albert - Ludwigs - Universität in Freiburg i. Br.
22. 10. 1971	Diplom - Chemiker - Vorprüfung
1. 11. 1974 - 15.6. 1975	Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Wegner am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg
16. 6. 1975	Diplom
1. 7. 1975	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. G. Wegner am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg
1. 9. 1976 - 28. 2. 1977	Stipendiat des DAAD bei Prof. Dr. R. W. Lenz am Chemical Engineering Department der University of Massachusetts in Amherst, Mass., USA
seit 1.3.1977	Weiterführung der Dissertation bei Prof. Dr. G. Wegner

